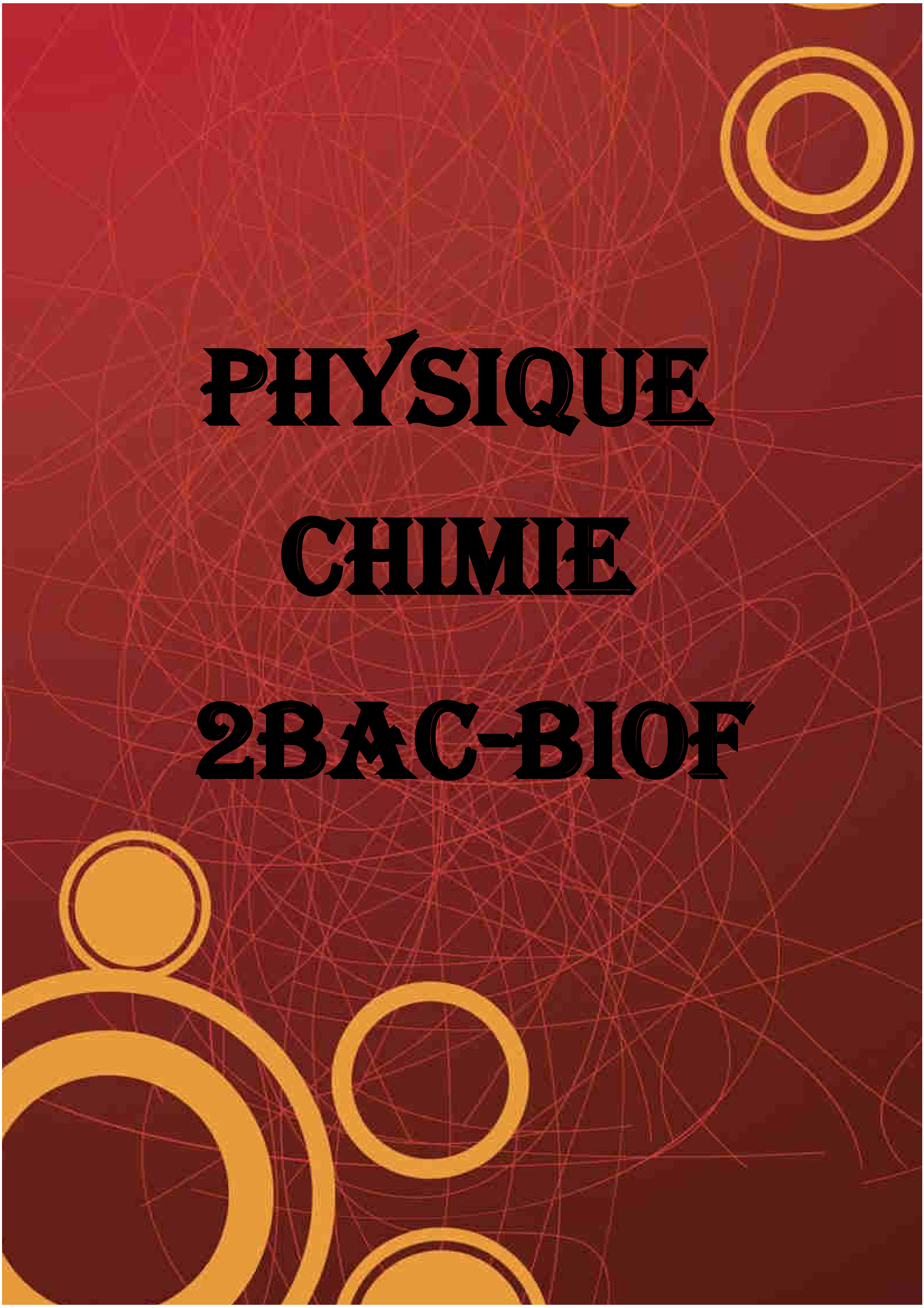


PHYSIQUE
CHIMIE
2BAC-BIOF

Sommaire

Physique :

P 0 : L'évolution temporelle des systèmes physiques

P 1 : Les ondes mécaniques progressives

P 2 : Les ondes mécaniques progressives périodiques

P 3 : La lumière, modèle ondulatoire

P 4 : Décroissance radioactive

P 5 : Noyaux, masse et énergie

P 6 : Le dipôle (R,C)

P 7 : Le dipôle (L,R)

P 8 : Le circuit (R,L, C)

P 9 : Transmission d'informations par ondes électromagnétiques

P 10 : Modulation d'amplitude

P 11 : Démodulation d'amplitude

P 12 : La mécanique de Newton

P 13 : Mouvements de chutes verticales

P 14 : Mouvements plans

P 15 : Le pendule pesant

P 16 : Le dispositif solide-ressort

P 17 : Etude énergétique des systèmes mécaniques

P 18 : Ouverture au monde quantique

Chimie :

C 1 : Les questions qui se posent au chimiste

C 2 : Transformations lentes ou rapides ?

C 3 : Suivi temporel d'une réaction chimique

C 4 : Vitesse d'une réaction chimique

C 5 : L'équilibre chimique

C 6 : Quotient de réaction ; constante d'équilibre

C 7 : Constante d'acidité d'un couple acide/base

C 8 : Titrages acido-basiques

C 9 : Evolution spontanée d'un système

C 10 : Les piles

C 11 : Transformations forcées

C 12 : Synthèse et hydrolyse des esters

C 13 : Estérification-hydrolyse : un équilibre chimique

C 14 : Contrôle de l'évolution d'un système

Physique 2 : Les ondes mécaniques progressives

Une pierre tombant sur la surface d'un étang provoque des vagues circulaires qui se propagent à la surface de l'eau *[Doc. 1]*. Un tremblement de Terre engendre des secousses sismiques parfois dévastatrices, qui se propagent dans l'écorce terrestre. Ce sont deux exemples d'ondes mécaniques.

Doc. 1 *L'onde progressive est formée de vagues se propageant à la surface de l'eau.*

1. Qu'est-ce qu'une onde mécanique ?

Étudions la propagation d'une vague à la surface de l'eau. Existe-t-il un transport de matière lors de cette propagation ?

Activité 1

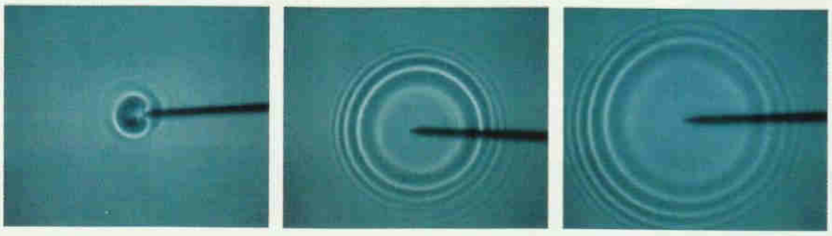
Comment se propage une onde à la surface de l'eau ?

- Déposer un morceau de liège sur la surface de l'eau contenue dans une cuve.
- Laisser tomber une goutte d'eau dans la cuve et observer.

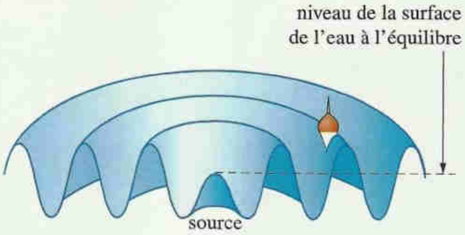
1. *Le morceau de liège est-il entraîné vers l'un des bords de la cuve ?*
2. *Donner une description de ce qui se propage à la surface de l'eau après la chute de la goutte.*

> Observation

La chute de la goutte d'eau donne naissance à une perturbation formée de plusieurs vagues circulaires centrées sur le point d'impact *[Doc. 2]*. L'avant de la perturbation, appelé front, atteint le morceau de liège qui subit un mouvement de va-et-vient selon la verticale, sans être entraîné vers les bords de la cuve *[Doc. 3]*.



Doc. 2 *Une vague circulaire s'élargit au cours du temps.*



Doc. 3 *Le bouchon se déplace verticalement au passage de la perturbation.*

> Interprétation

Le choc de la goutte d'eau provoque une perturbation déformant la surface de l'eau. Ce phénomène est **mécanique.**

À partir du « point source », la perturbation se propage à la surface de l'eau dans toutes les directions qui lui sont offertes. Elle affecte tour à tour les différents points de la surface. La surface de l'eau est le **milieu de propagation.** C'est un **milieu élastique** qui reprend sa forme plane horizontale après le passage de la déformation.

Un milieu élastique reprend sa forme lorsque cesse la cause de la déformation.

- **On appelle onde mécanique le phénomène de propagation d'une perturbation dans un milieu élastique, sans transport de matière, mais avec transport d'énergie.**
- **Une onde mécanique se propage, à partir de la source, dans toutes les directions qui lui sont offertes.**

À la surface des océans, la houle est une onde mécanique. Elle transporte de l'énergie (voir l'*activité préparatoire A*, page 17).

> *Pour s'entraîner : Ex. 1*

2. Quels sont les différents types d'ondes mécaniques ?

Dans l'*activité* 1, la perturbation due à l'onde qui se propage à la surface de l'eau provoque un mouvement du morceau de liège ; ce mouvement est perpendiculaire à la direction de propagation.

En est-il de même pour toutes les ondes mécaniques ?

2.1 Les ondes transversales

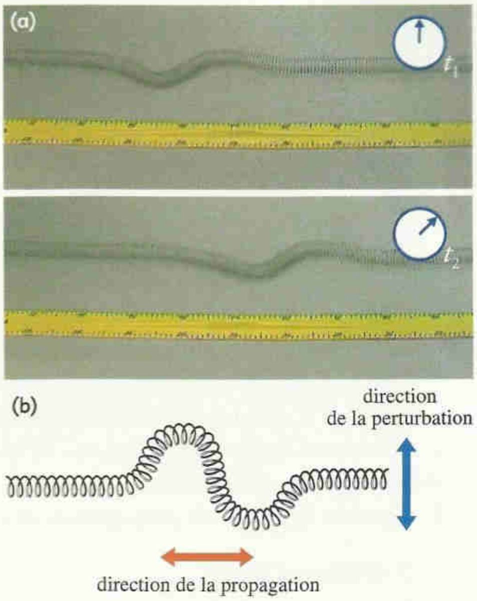
Provoquons une secousse brève à l'extrémité d'un long ressort, dans une direction perpendiculaire à celui-ci.

Nous constatons qu'une déformation se propage le long du ressort **[Doc. 4a]**.

Le mouvement d'un point affecté par le passage de l'onde se produit dans une direction perpendiculaire à la direction de propagation **[Doc. 4b]**. L'onde qui se propage est dite **transversale**.

Une onde transversale provoque une perturbation dans une direction perpendiculaire à la direction de propagation de l'onde.

Les ondes qui se propagent à la surface de l'eau sont aussi transversales.



Doc. 4 *Onde transversale se propageant le long d'un ressort.*

2.2 Les ondes longitudinales

Une onde longitudinale le long d'un ressort

La perturbation qui se propage le long d'un ressort est-elle nécessairement transversale ?

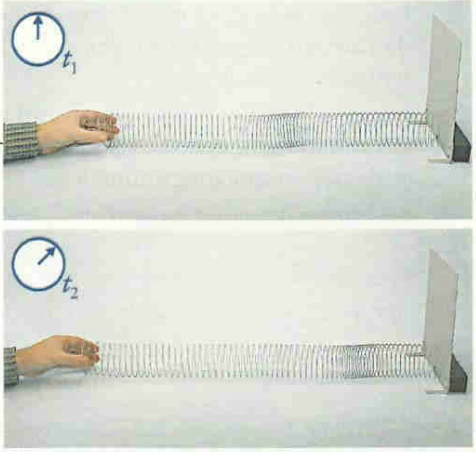
Activité 2

Comment se propage une compression le long d'un ressort ?

- Tendre horizontalement un ressort de grande longueur.
- Comprimer quelques spires, puis les relâcher **[Doc. 5]**.

1. Décrire le phénomène.

2. Comparer les directions de propagation et de déplacement des spires.



Doc. 5 *Propagation (de gauche à droite) d'une onde longitudinale le long d'un ressort.*

> Observation

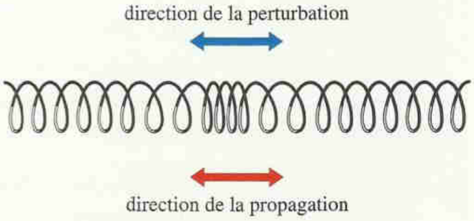
Nous observons une zone où les spires sont resserrées. Cette déformation du ressort progresse, de proche en proche, le long du ressort **[Doc. 6]**.

> Interprétation

Le resserrement des spires (ou compression) provoqué à l'extrémité du ressort se déplace. De part et d'autre de cette zone de compression, nous observons deux zones de dilatation. Chaque spire subit, par rapport à sa position d'équilibre, un mouvement de va-et-vient selon une direction parallèle à la direction de propagation de l'onde : l'onde est dite **longitudinale**.

Le milieu de propagation de l'onde est élastique : les spires, une fois la perturbation passée, reprennent leurs positions antérieures ; il n'y a pas de transport de matière.

Une onde longitudinale provoque une perturbation dans une direction parallèle à celle de la propagation de l'onde.



Doc. 6 *Une zone de compression des spires se propage le long du ressort.*

Les ondes sonores

Un architecte romain du début de l'ère chrétienne comparait le son à « des vagues d'eau qui se déplacent dans l'espace, onde après onde ».

Activité 3

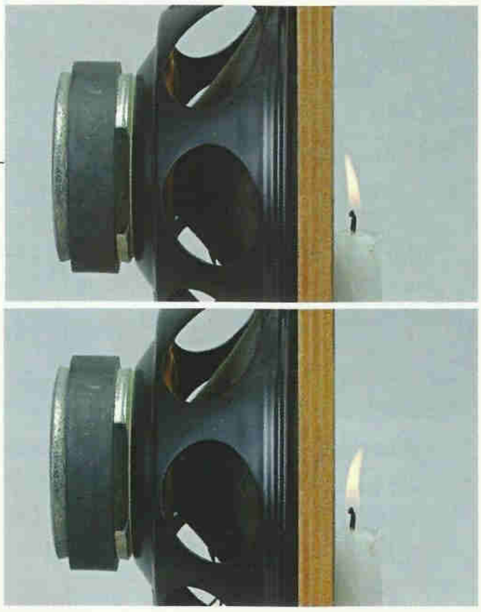
Comment se propage une onde sonore ?

- Alimenter un boomer, c'est-à-dire un haut-parleur destiné à la production de sons graves, avec un générateur basse fréquence (ou G.B.F.) fournissant un courant alternatif de fréquence réglable [Doc. 7].
- Régler la fréquence pour obtenir un son grave (quelques dizaines de hertz).
- Placer une bougie allumée devant la membrane verticale du haut-parleur.
- Diminuer la fréquence jusqu'à 1 ou 2 hertz et observer la flamme.

1. Quel est le mouvement de la membrane du haut-parleur ?

2. Comparer l'aspect de la flamme lorsque le haut-parleur émet un son et lorsqu'il n'en émet pas.

3. Quel est le milieu de propagation de ces ondes sonores ?



Doc. 7 *Les ondes sonores provoquent des vibrations horizontales de la flamme.*

> Observation

La membrane du haut-parleur effectue un mouvement de va-et-vient selon la fréquence du courant fourni par le générateur B.F.

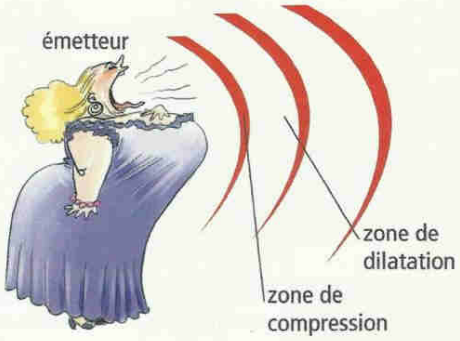
Lorsque la fréquence est faible (un son grave), la flamme est le siège de perturbations longitudinales [Doc. 7].

> Interprétation

Les vibrations de la membrane du haut-parleur provoquent des vibrations de l'air qui se propagent dans tout l'espace environnant et atteignent les tympans des auditeurs.

L'onde générée par le haut-parleur dans la direction de la flamme provoque des vibrations de celle-ci, selon cette même direction : **l'onde sonore est une onde mécanique longitudinale.**

Les molécules constituant l'air subissent, au passage de l'onde sonore, des mouvements de va-et-vient longitudinaux. Ces mouvements d'ensemble s'accompagnent de compressions suivies de dépressions [Doc. 8]. L'onde sonore est une **onde longitudinale de compression-dilatation.**



Doc. 8 *Propagation d'une onde sonore : les zones en rouge correspondent à des compressions.*

Une fois la perturbation passée, l'air retrouve son état antérieur : c'est un milieu élastique propice à la propagation des ondes sonores.

>Réalisons l'expérience du ***document 9***. Un buzzer et un sonomètre sont placés sous une cloche reliée à une pompe à vide.

- Dans un premier temps, la cloche contient de l'air.

Lorsque le buzzer est actionné, le sonomètre capte un son.

- Dans un second temps, on fait le vide sous la cloche.

Lorsque le buzzer est actionné, le sonomètre ne capte plus de son.

Cette expérience montre que le son ne se propage pas dans le vide.

Le son se propage bien dans les métaux et dans les liquides.

Certains matériaux non élastiques ne se prêtent pas à la propagation du son : ce sont des isolants phoniques (laine de roche, polystyrène...).

Doc. 9 *Dispositif expérimental pour étudier la propagation du son.*

Le son est une onde mécanique longitudinale se propageant dans les milieux matériels élastiques.

> ***Pour s'entraîner : Ex. 2***

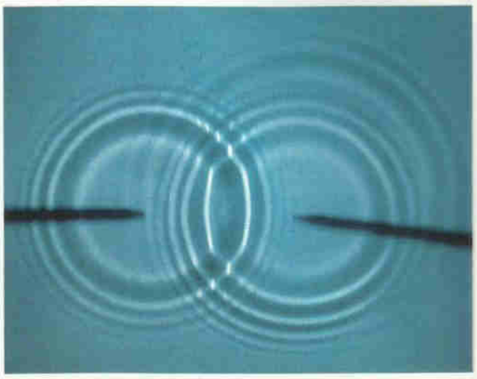
3. Quelles sont les caractéristiques de la propagation d'une onde progressive ?

3.1 Croisement de deux ondes

Il est possible d'avoir des conversations croisées entre plusieurs personnes : les ondes sonores émises par l'un des interlocuteurs ne sont pas affectées par les ondes sonores émises par les autres, lorsqu'elles se croisent.

De même, si nous provoquons des déformations transversales, simultanément, en chacune des extrémités d'un long ressort, les ondes se croisent sans subir de modification. Après leur rencontre, leurs formes respectives restent inchangées. Nous observons le même phénomène avec des ondes se propageant à la surface de l'eau [Doc. 10].

Deux ondes peuvent se croiser sans se perturber.



Doc. 10 *Croisement de deux ondes transversales à la surface de l'eau.*

3.2 Vitesse de propagation d'une onde

Déterminons la vitesse de propagation d'une onde transversale le long d'une corde.

Si d est la distance parcourue par l'onde et Δt la durée de la propagation, on définit une vitesse moyenne de propagation par la relation :

$$\vartheta = \frac{d}{\Delta t}.$$

Avec d en mètre, Δt en seconde, ϑ s'exprime en mètre par seconde ($\text{m} \cdot \text{s}^{-1}$).

La vitesse de propagation d'une onde est aussi appelée **célérité**.

De quels paramètres dépend la vitesse de propagation ?

Activité 4

Quelle est l'influence des caractéristiques du milieu sur la célérité d'une onde ?

- Sur la corde du **document 11** sont fixés deux cavaliers.

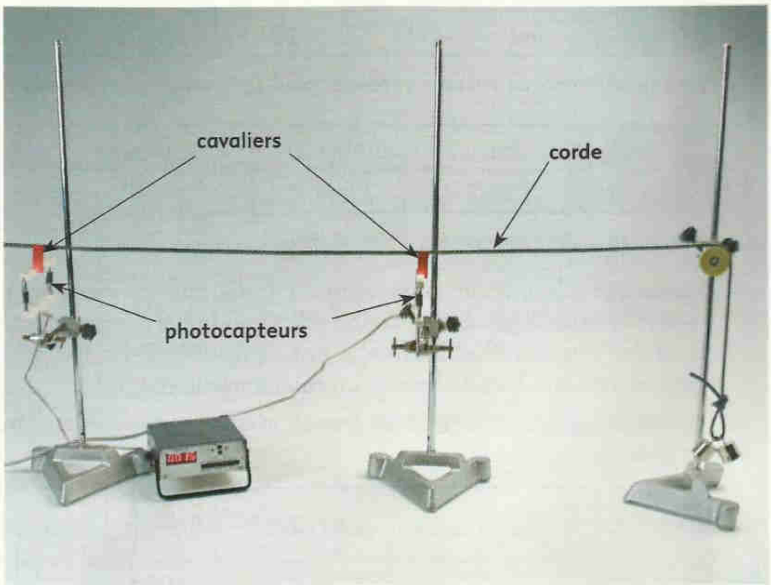
Une onde transversale est émise à l'une des extrémités de la corde. Au passage de l'onde, le mouvement de chaque cavalier est perçu par un photocapteur relié à un chronomètre.

Ce montage permet de mesurer la durée de propagation de l'onde le long de la corde entre les deux cavaliers.

- Réaliser plusieurs mesures de durée de propagation de l'onde en modifiant la tension de la corde, puis en changeant de corde (corde plus ou moins grosse).

1. Quelle mesure préalable est nécessaire pour pouvoir calculer la célérité à partir de l'indication du chronomètre ?

2. La vitesse de propagation dépend-elle :
- *de la tension de la corde ?*
- *de sa masse par unité de longueur ?*



Doc. 11 *Deux cavaliers sont placés sur la corde tendue, en face de deux photocapteurs. Une masse marquée suspendue à l'extrémité de la corde, qui repose sur une poulie, permet de régler la tension de la corde.*

> Observation

Pour une corde et une tension données, nous obtenons toujours la même durée de propagation de l'onde entre les deux cavaliers maintenus à une distance constante l'un de l'autre.

Cette valeur est indépendante de la forme et de l'amplitude de l'onde.

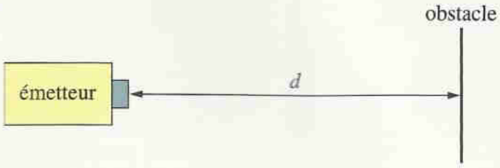
Si nous augmentons la tension de la corde, la durée diminue ; par conséquent, la célérité augmente.

Pour une même tension, nous remarquons que cette durée dépend de la corde choisie (plus la corde est grosse, c'est-à-dire plus sa masse linéique est grande, plus la durée de propagation est grande, et la célérité faible).

> Interprétation

La célérité de l'onde dépend de la tension de la corde et de la masse linéique (masse par unité de longueur) de la corde.

Plus généralement, *pour des ondes de faible amplitude*, la célérité d'une onde mécanique ne dépend que du milieu de propagation et de son état physique (température, tension d'une corde, rigidité ...).



Doc. 12 *Le télémètre permet de mesurer des distances. C'est un émetteur ultrasonore qui envoie une onde vers un obstacle. L'onde se réfléchit et retourne vers l'appareil qui comporte un détecteur. Grâce à la mesure du décalage temporel τ entre les signaux incident et réfléchi, il détermine la distance d entre l'émetteur et l'obstacle par la relation :* $d = \frac{\vartheta \cdot \tau}{2}$, ϑ *désigne la vitesse des ultrasons qui est aussi celles des sons dans l'air.*

3.3 La vitesse de propagation dépend de la nature du milieu

La vitesse du son dans l'air est constante, voisine de 340 m . s^{-1}, à la température ambiante (voir l'*exercice résolu* 1, page 29). Cette célérité augmente avec la température. Dans l'air, à 0 °C, la célérité du son est de 331 m . s^{-1}. La connaissance de cette vitesse permet de déterminer des distances (comme dans le télémètre par exemple [**Doc. 12**]).

- La célérité du son dans les gaz est plus faible que dans les liquides ou les solides [**Doc. 13, 14 et 15** et voir l'*activité préparatoire B*, page 17].

Gaz	air	dioxygène	diazote	dioxyde de carbone	dihydrogène
ϑ (m . s^{-1})	340	327	349	291	1 307

Doc. 13 *La célérité du son dans différents gaz à 20 °C sous une pression de 1 013 hPa.*

Liquide	eau	eau de mer	benzène	chloroforme
ϑ (m . s^{-1})	1 500	1 504	1 250	960

Doc. 14 *La célérité du son dans différents liquides.*

Remarque : le monde sous-marin est le monde du silence, car les ondes sonores « extérieures », c'est-à-dire celles produites par un émetteur à l'extérieur de l'eau, se réfléchissent à la surface de la mer. En revanche, un plongeur entend très bien le bruit d'un moteur de hors-bord.

Les solides conduisent très bien le son : le stéthoscope médical, par exemple, est basé sur ce principe.

Solide	fer	acier	polyéthylène	bétons	liège	croûte terrestre
ϑ (m . s^{-1})	6 000	5 500	2 000	1 000 à 2 000	500	5 000 à 9 000

Doc. 15 *La célérité du son dans différents solides.*

Doc. 16 *Les dauphins communiquent par sons et ultrasons.*

La vitesse du son dépend du milieu de propagation. Elle est plus importante dans les solides et les liquides que dans l'air.

Exercice d'entraînement 1

1. Lors d'une expérience sur la détermination de la célérité du son dans l'eau (voir l'*activité préparatoire* B, page 17), on a trouvé une durée $\Delta t = 533$ ms pour une distance $d = 800$ m. Calculer la célérité du son dans l'eau.

2. En utilisant le ***document* 13**, calculer la durée si, pour la même distance, la mesure a été effectuée dans l'air.

1. La vitesse est donnée par :

$$\vartheta = \frac{d}{\Delta t} = \frac{800}{533 \times 10^{-3}} = 1{,}50 \times 10^3 \text{ m} \cdot \text{s}^{-1}.$$

2. La durée de propagation est donnée par :

$$\Delta t = \frac{d}{\vartheta} = \frac{800}{340} = 2{,}35 \text{ s}.$$

3.4 Retard lors de la propagation d'une onde

Désignons par u les valeurs du déplacement transversal provoqué par une onde se propageant le long d'une corde.

Les graphiques du ***document* 17** représentent la perturbation u en fonction du temps en un point M de la corde, puis en un point M'.

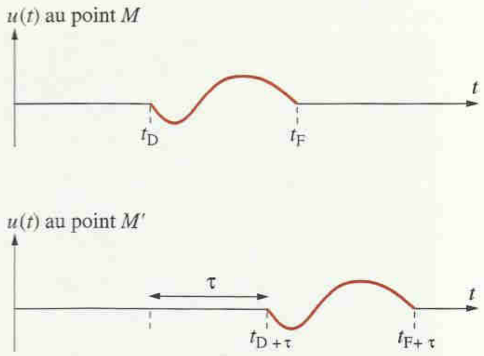
La perturbation u se propage à la vitesse ϑ ; elle affecte le point M à partir de la date t_D (D comme début de la perturbation), puis le point M' à partir de la date $t_D + \tau$.

τ désigne **le retard du passage de la déformation en** M', par rapport à M.

On a :

$$\vartheta = \frac{MM'}{\tau}.$$

La perturbation en M' à l'instant t' est celle qui était en M à l'instant $t' - \tau$ avec $\tau = \frac{MM'}{\vartheta}$, τ étant le retard et ϑ la célérité de l'onde.



Doc. 17 *t_D et t_F désignent les instants du début et de la fin de la perturbation au point M.*
La courbe représentant la perturbation passant au point M' se déduit de celle représentant la perturbation au point M par une translation de valeur :

$$\tau = \frac{MM'}{\vartheta}.$$

Exercice d'entraînement 2

On tape un coup de marteau sur une canalisation d'eau, en fonte. L'eau est immobile dans la canalisation. Un capteur, situé à une distance d du choc, capte deux signaux séparés d'une durée $\tau = 1{,}80$ s.

1. Interpréter le phénomène.

2. Déterminer la valeur de la distance d.

Données :

Vitesse du son dans l'eau : $\vartheta_1 = 1{,}50$ km . s^{-1}.
Vitesse du son dans la fonte : $\vartheta_2 = 5{,}00$ km . s^{-1}.

1. Le son se propageant avec des vitesses différentes dans l'eau au repos et dans la fonte. Le détecteur capte deux signaux distincts : le premier correspondant à la fonte, le second à l'eau.

2. Exprimons la distance d :

$d = \vartheta_1 \cdot \Delta t_1$ avec Δt_1, la durée de propagation dans l'eau.

De même, $d = \vartheta_2 \cdot \Delta t_2$ avec Δt_2, la durée de propagation dans la fonte.

Nous avons un système de deux équations à deux inconnues.

Numériquement :

$$1{,}50 \times 10^3 \cdot \Delta t_1 = 5{,}00 \times 10^3 \cdot \Delta t_2 \quad \text{et} \quad \Delta t_1 - \Delta t_2 = 1{,}80.$$

Soit : $\Delta t_1 = 2{,}57$ s et $\Delta t_2 = 0{,}771$ s.

Calculons d :

$$d = \vartheta_1 \cdot \Delta t_1 = \vartheta_2 \cdot \Delta t_2$$

Numériquement : $d = 3{,}86 \times 10^3$ m, soit 3,86 km.

Pour s'entraîner : Ex. 3, 4 et 6

Exercices du chapitre Physique 1 : Les ondes mécaniques progressives

Applications directes

Définir une onde mécanique

(§ 1 du cours)

1. Étudier le phénomène de la houle

1. Pourquoi la houle est-elle une onde mécanique ?

2. Donner un exemple montrant que la houle transporte de l'énergie.

3. Citer d'autres exemples d'ondes mécaniques.

Connaître les différents types d'ondes mécaniques

(§ 2 du cours)

2. Connaître le mode de propagation du son

Trouver les propositions fausses et les corriger.

1. La propagation du son dans l'air est une onde transversale.

2. Le son dans l'air correspond à un phénomène de compression-dilatation des tranches d'air.

3. Lors de la propagation d'un son dans l'air, des molécules sont entraînées depuis la source vers le récepteur.

4. La propagation du son s'accompagne d'un transport de matière et d'un transport d'énergie.

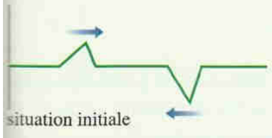
Étudier la propagation des ondes

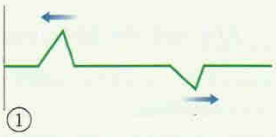
(§ 3 du cours)

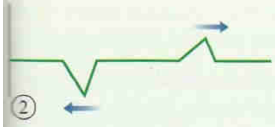
3. Analyser le croisement de deux ondes

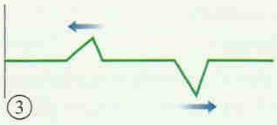
La situation initiale du document ci-dessous présente deux ondes se propageant le long d'une corde et qui vont se croiser.

Choisir la proposition correcte parmi les trois propositions, numérotées de 1 à 3, de la situation après le croisement. Justifier le choix.


situation initiale


①


②


③

4. Calculer la célérité du son dans l'air

Lors de la détermination de la célérité du son dans l'air en 1822, les physiciens F. Arago, M. Prony et L. Gay-Lussac ont mesuré avec précision la distance Villejuif-Montlhéry, soit 18611,5 m. Ils mesurèrent la durée séparant l'observation de l'éclair produit par un coup de canon, et la réception du son. La température était de 10 °C et la durée moyenne mesurée par les chronométreurs de 55,2 s.

1. Pourquoi peut-on admettre que la propagation de l'éclair est instantanée ?

2. Pourquoi précise-t-on la température de l'air ?

3. Calculer la célérité du son.

5. Calculer la célérité d'une vague

En eau peu profonde, la célérité d'une vague à la surface de l'eau dépend de l'intensité de la pesanteur, $g = 9{,}8\ \text{m} \cdot \text{s}^{-2}$ et de la profondeur h de l'eau.

1. Une seule des relations ci-dessous est homogène et permet de calculer la célérité ϑ de la vague. Déterminer laquelle en effectuant une analyse dimensionnelle.

$$\vartheta = \sqrt{g \cdot h^2}\ ; \quad \vartheta = \sqrt{\frac{g}{h}}\ ; \quad \vartheta = \sqrt{g \cdot h}.$$

2. Calculer la valeur de la célérité ϑ pour une profondeur $h = 0{,}92$ m.

6. Calculer la célérité des ondes sismiques

À l'instar d'une cloche qui vibre, la Terre est secouée de tremblements incessants. Cependant, des tremblements de terre plus importants provoquent des ondes sismiques qui se propagent sur de grandes profondeurs et de grandes distances.

1. Les ondes sismiques n'ont pas la même vitesse en chaque point du globe terrestre. Pourquoi ?

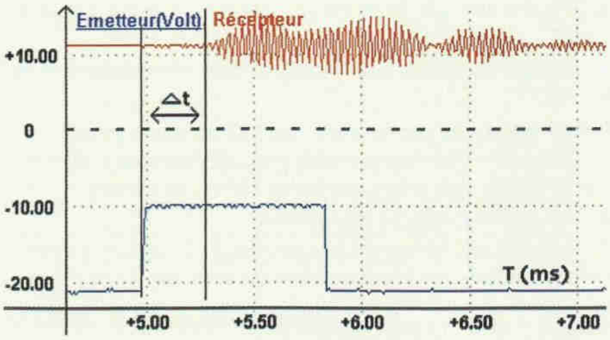
2. Le 16 mars 1999, au Québec, un tremblement de terre a été détecté à 7 h 50 min 52 s pratiquement à l'épicentre. Une station de détection sismique située à 61 km l'a détecté à 7 h 51 min 17 s. Calculer la célérité moyenne de ces ondes sismiques.

7. Déterminer la célérité des ondes ultrasonores dans l'eau

(voir l'exercice résolu 1)

Un élève se propose de déterminer la célérité des ondes ultrasonores dans l'eau. Il place l'émetteur et le récepteur (adaptés à l'eau), face à face, à 36 cm l'un de l'autre, dans un aquarium au fond duquel il verse de l'eau.

À l'aide d'un système d'acquisition informatisé, il enregistre, en fonction du temps, les signaux émis et reçus (voir le document ci-dessous).



1. a. Sur le document, que représente Δt ?

b. Déterminer la valeur de Δt.

2. En déduire la valeur de la célérité ϑ_{eau} des ultrasons dans l'eau.

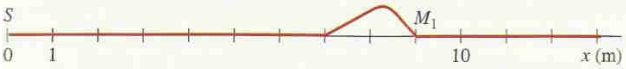
8. Calculer un retard lors de la propagation d'une onde

(voir l'exercice résolu 1)

On a schématisé (en coupe, dans un plan vertical) la surface de l'eau lors du passage d'une vague.

À la date $t = 0$ s, le front de l'onde a quitté le point S de la surface.

À la date $t_1 = 3{,}0$ s, la forme de la surface de l'eau a l'aspect dessiné ci-dessous. M_1 est la position du front de l'onde à la date t_1.



1. L'onde est-elle transversale ou longitudinale ?

2. Calculer la valeur de la célérité de l'onde.

3. Quelle est la durée Δt du mouvement d'un point de la surface lors du passage de l'onde ?

4. Où se situe le front de l'onde à la date $t' = 1{,}0$ s ?

5. Un point M_2 est situé à la distance 12 m de M_1. Avec quel retard sera-t-il atteint par le front de l'onde ?

Utilisation des acquis

10. Sonomètre

Un élève fait sonner un réveil à proximité d'un sonomètre. Cet appareil détecte le son émis. Il place le sonomètre à l'intérieur de la cloche de verre et le réveil à l'extérieur.

Il fait le vide sous la cloche ; il arrête la pompe à vide et fait sonner le réveil. Il constate que le sonomètre ne détecte pas de son. Il en conclut que le son ne se propage pas dans le vide.

Un autre élève pense que le son a été arrêté par le verre de la cloche. Comment compléter cette expérience pour la rendre concluante?

11. Les vagues
(voir l'activité préparatoire A)

On évalue la puissance transportée par les vagues à 45 kW par mètre de rivage sur les côtes du sud-ouest de la France.

1. L'onde formée par les vagues est-elle transversale ou longitudinale?

2. Une vague parcourt une distance $d = 100$ m en une durée $\Delta t = 20{,}0$ s. Quelle est la célérité de la propagation?

3. Quel est le mouvement d'une bouée lors du passage d'une vague?

4. Quelle est l'énergie dissipée par les vagues en un an sur chaque kilomètre de côte?

13. Le télémètre à pointeur laser

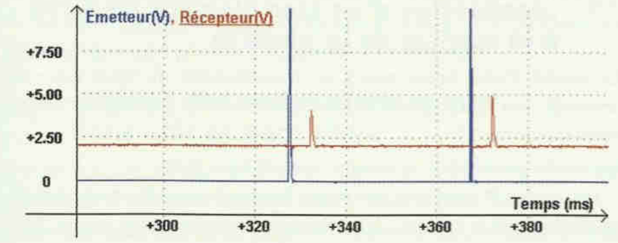
Les télémètres à ultrasons sont utilisés par les artisans pour mesurer les dimensions d'une pièce.

Un élève a lu dans une revue de bricolage l'annonce suivante :

« Télémètre à ultrasons 40 kHz à faisceau lumineux ».

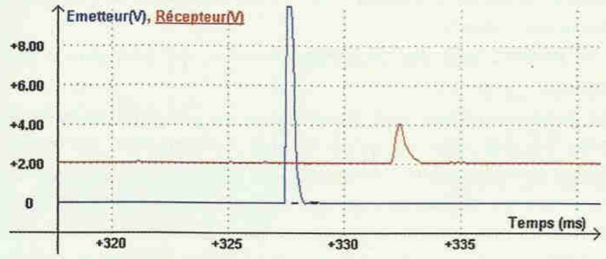
Il se demande si la mesure se fait grâce à la réflexion des ultrasons ou bien grâce à la réflexion de la lumière. Pour le vérifier, il relie l'émetteur du télémètre à un système d'acquisition informatisé. Puis, il place un récepteur ultra-sonore à 1,60 m du télémètre. Le récepteur est également relié au système d'acquisition.

Il obtient l'enregistrement ci-dessous. Les signaux ont été décalés verticalement pour une meilleure lisibilité.



1. À quoi correspondent les pics bleus et les pics rouges?

2. On agrandit une partie de l'acquisition afin de pouvoir effectuer des mesures précises. Calculer la célérité du signal et en déduire la nature des ondes utilisées pour la mesure.



3. Quel est le rôle du laser?

17. Le record de vitesse du TGV

L'énergie électrique nécessaire au fonctionnement d'un TGV est apportée par une ligne suspendue, **la caténaire**, sur laquelle vient frotter la partie supérieure d'un dispositif articulé, **le pantographe**. Cela provoque une onde qui soulève la caténaire et qui se propage avec une célérité ϑ. Pour un bon fonctionnement, il ne faut pas que le train rattrape cette onde. Si on note ϑ_T la vitesse du train, il faut donc avoir $\vartheta_T < \vartheta$.

1. L'onde qui se propage le long de la caténaire est-elle transversale ou longitudinale?

2. a. La célérité ϑ de cette onde est égale à la racine carrée du quotient de la tension F par la masse linéique μ (masse par unité de longueur). Écrire l'expression littérale de la célérité de cette onde.

b. La caténaire peut être assimilée à un câble cylindrique en cuivre de rayon $r = 0{,}70$ cm. La densité du cuivre est $d = 8{,}9$.

Montrer que la masse linéique du câble est $\mu = 1{,}4$ kg . m^{-1}.

c. La tension normale d'une caténaire est $F_1 = 2{,}6 \times 10^4$ N.

Quelle est alors la célérité ϑ_1 de l'onde le long de la caténaire?

3. Lors du record de vitesse du 18 mai 1990, la rame 325 du TGV a roulé à la vitesse de 515 km . h^{-1}. La tension de la caténaire avait été augmentée spécialement pour la tentative. Sa valeur était alors de $3{,}0 \times 10^4$ N. Justifier cette augmentation.

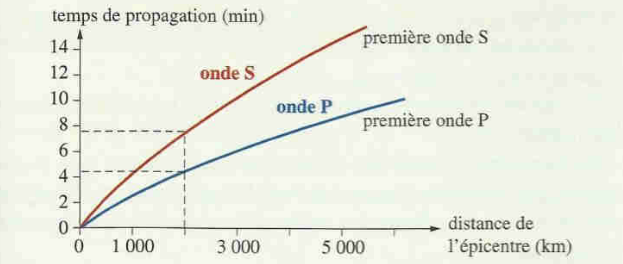
18. Localisation d'un tremblement de terre à la surface de la planète

En moins d'une heure après un tremblement de terre, on nous annonce son épicentre. Comment arrive-t-on à localiser un séisme aussi rapidement?

Les ondes émises par un séisme sont de trois types :

- **les ondes P** sont des vibrations longitudinales de compression; ce sont les plus rapides, leur vitesse de propagation atteint 3,5 à 14 km . s^{-1}, suivant la nature des roches et la profondeur de propagation ;
- les **ondes S** sont des vibrations transversales de cisaillement perpendiculaires à la direction de propagation, moins rapides que les ondes P (la vitesse des ondes P est environ supérieure de 1,7 fois à la vitesse des ondes S) ;
- les **ondes L** sont des ondes superficielles, qui sont encore plus lentes que les ondes S.

Les ondes sismiques sont enregistrées, en plusieurs endroits du globe, par des appareils qu'on nomme sismographes. En un lieu donné, on obtient sur l'enregistrement sismographique un décalage entre les débuts des enregistrements des ondes P et S. Les vitesses de propagation de ces deux types d'ondes dans la croûte terrestre sont connues et on possède des courbes étalonnées, comme sur le ***document 1***.

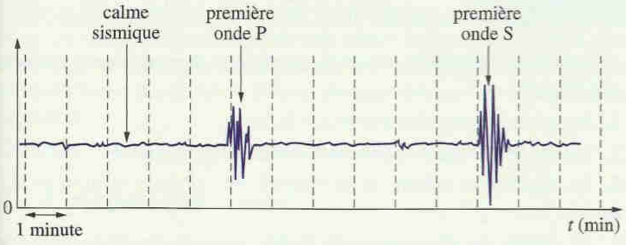


Doc. 1

1. En examinant le ***document 1***, peut-on dire que les vitesses des ondes S ou P sont constantes? Si elles ne le sont pas, expliquer pourquoi.

2. Calculer la vitesse moyenne des ondes S et P lors d'un parcours de 2000 km.

3. Lors d'un séisme, on a détecté les signaux du ***document 2*** :



Doc. 2

a. Quelle est l'onde détectée en premier?

b. Quel est l'intervalle de temps séparant les débuts des détections des deux ondes?

c. À l'aide du ***document 1***, déterminer la distance à l'épicentre.

4. Montrer que, pour localiser l'épicentre, il faut au moins trois stations de détection placées à trois endroits différents.

Physique 2 : Les ondes mécaniques progressives périodiques

1. Comment caractériser une onde sonore progressive périodique ?

Nous avons vu au *chapitre* 1 que le son est une onde mécanique progressive. Étudions l'évolution dans le temps (évolution temporelle) et dans l'espace (évolution spatiale) d'une onde émise par un instrument de musique ou par un diapason.

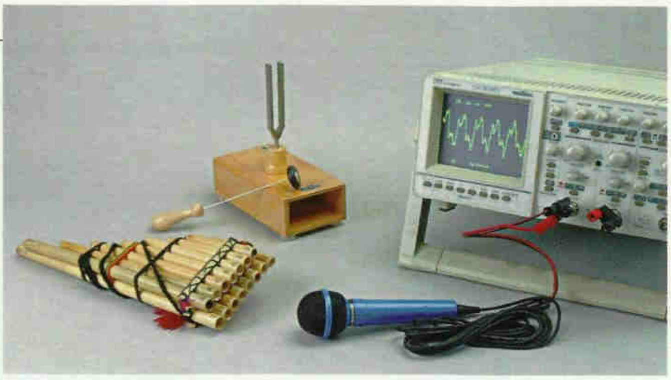
1.1 Périodicité temporelle d'une onde sonore

Activité 1

Comment étudier une onde sonore périodique, en un point de l'espace ?

Un microphone capte le son émis par un instrument de musique jouant une note continue, puis le son émis par un diapason. À l'aide d'un oscilloscope relié au microphone, visualiser le signal sonore [**Doc. 1**].

1. ***Les ondes visualisées sont-elles périodiques ?***
2. ***Comparer les oscillogrammes.***



Doc. 1 *Dispositif expérimental.*

> Observation

Dans les deux situations, pour une position quelconque du microphone, nous observons une courbe périodique de période T [**Doc. 2**].

Cette courbe est une sinusoïde dans le cas du diapason [**Doc. 3**].

> Interprétation

L'instrument de musique (ou le diapason) communique à l'air des vibrations périodiques de période T : il apparaît dans l'air des zones de dilatation et de compression. Cela se traduit par de petites variations de la pression de l'air qui se propagent.

Ces petites variations de pression arrivent sur la membrane du microphone et la font vibrer avec la même période T. Il apparaît une tension variable, de même période aux bornes du microphone. Cette tension est visualisée par l'oscilloscope.

Le son émis par un instrument de musique (ou par un diapason) se propage sous la forme d'une onde progressive périodique.

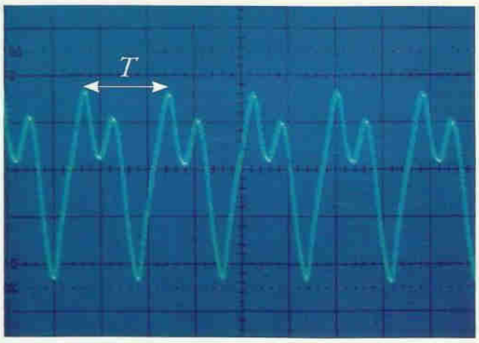
La période temporelle T de l'onde progressive périodique est la plus petite durée au bout de laquelle un point du milieu de propagation se retrouve dans le même état vibratoire.

La fréquence ν de l'onde est telle que $\nu = \frac{1}{T}$.

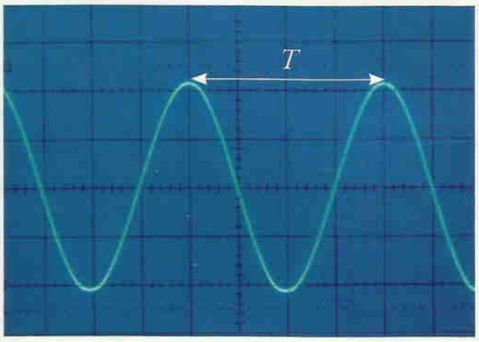
T s'exprime en seconde (s) et ν en hertz (Hz).

La période T (ou la fréquence ν) caractérise une onde périodique.

Une onde sonore est audible si sa fréquence est comprise entre 20 Hz et 20 000 Hz environ.



Doc. 2 *L'onde émise par un instrument de musique est périodique. T désigne la période temporelle.*



Doc. 3 *L'onde émise par un diapason est périodique, sinusoïdale. T désigne la période temporelle.*

1.2 Périodicité spatiale d'une onde sonore

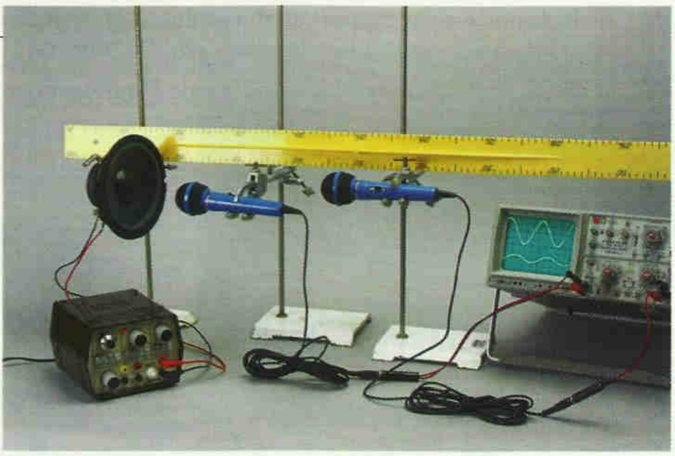
Activité 2

Comment étudier une onde sonore périodique, au même instant, en différents points de l'espace ?

- Reprendre le montage de l'*activité* 1 et brancher un second microphone sur l'autre voie de l'oscilloscope.
- Utiliser comme source sonore un haut-parleur relié à un générateur B.F., réglé sur une fréquence de 3 000 Hz environ.
- Placer les deux microphones M_1 et M_2 côte à côte **[Doc. 4]**.
- Le microphone M_1 restant fixe, éloigner lentement le microphone M_2 du haut-parleur, le long d'une règle graduée, sur une droite joignant le centre du microphone M_1 au centre de la membrane du haut-parleur.

Qu'observe-t-on sur l'écran de l'oscilloscope :

a. ***lorsque les microphones M_1 et M_2 sont côte à côte ?***
b. ***lorsqu'on éloigne progressivement le microphone M_2 ?***



Doc. 4 *Dispositif expérimental.*

> Observation

Lorsque les microphones sont placés côte à côte, nous observons deux **sinusoïdes de même période** T, qui atteignent leurs maximums et leurs minimums en même temps **[Doc. 5a]** : elles sont **en phase.**

Lorsque nous éloignons le microphone M_2, ces sinusoïdes se décalent horizontalement ; ce décalage augmente avec la distance d entre les deux microphones **[Doc. 5b]**.

Pour une distance particulière notée λ, les deux sinusoïdes sont à nouveau en phase **[Doc. 5c]**.

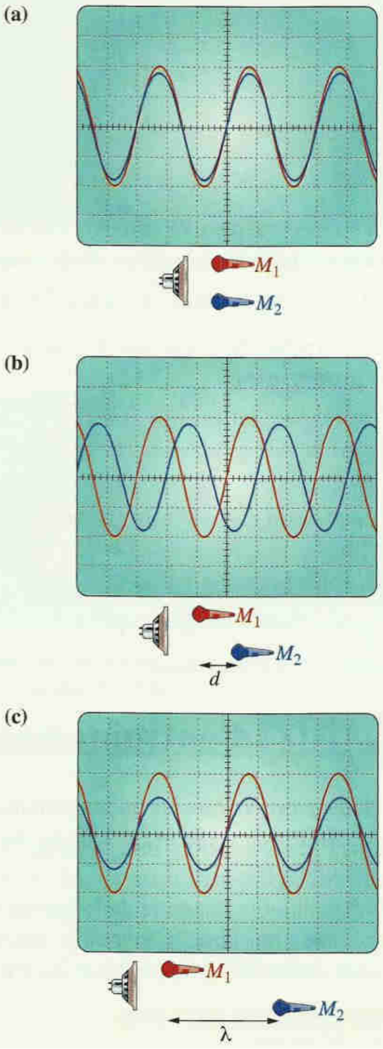
Lorsque nous continuons de déplacer M_2, nous retrouvons les deux sinusoïdes en phase pour des positions de M_2 consécutives, équidistantes, séparées à nouveau d'une distance λ.

> Interprétation

Les sinusoïdes sont en phase pour des distances multiples de la distance λ qui joue le rôle d'une période dans l'espace.

L'onde sonore présente une **périodicité spatiale** de période λ, appelée la **longueur d'onde** **[Doc. 5c]**. Les longueurs d'onde des ondes sonores, se propageant dans l'air, s'échelonnent de quelques centimètres à plusieurs mètres.

L'onde sonore progressive sinusoïdale présente une double périodicité :
– une périodicité temporelle de période T;
– une périodicité spatiale de période λ, appelée longueur d'onde.



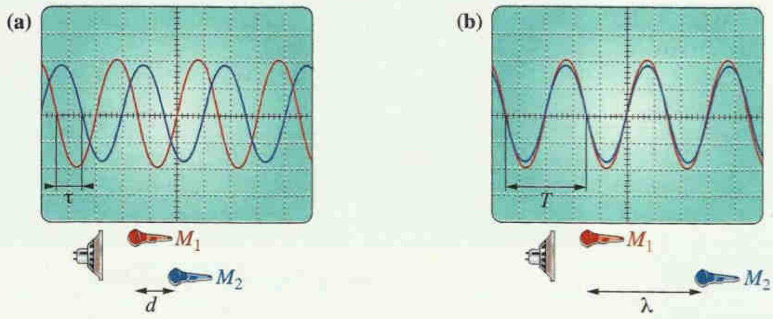
Doc. 5 *Oscillogrammes des tensions aux bornes des deux microphones.* ▶
a) Les microphones étant placés côte à côte, les sinusoïdes sont en phase.
b) Lorsqu'on éloigne les deux microphones, les sinusoïdes se décalent.
c) Pour une distance particulière λ entre les deux microphones, les sinusoïdes sont, à nouveau, en phase.

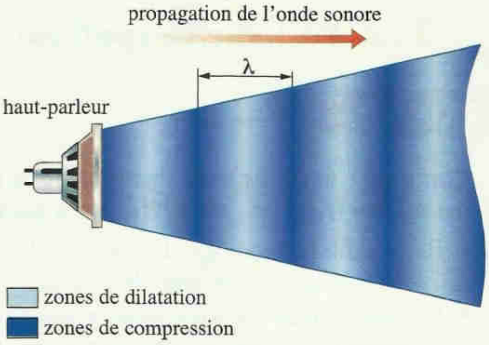
1.3 Période, longueur d'onde et fréquence

Reprenons l'expérience de l'*activité* 2. Lorsque le microphone M_2 est décalé de la distance d par rapport au microphone M_1, l'onde captée par M_2 est en retard de τ par rapport à celle captée par M_1 **[Doc. 6a]**.

ϑ désignant la vitesse de propagation de l'onde, on peut écrire la relation :

$$\vartheta = \frac{d}{\tau}.$$





Doc. 7 *Onde sonore périodique. Des zones de compression et dilatation se propagent.*

◀ **Doc. 6** (a) *Le déphasage entre les deux sinusoïdes est quelconque.*
(b) *Pour une distance λ entre les deux microphones, les deux sinusoïdes sont en phase.*

Lorsque le retard est égal à la période T, les ondes sont en phase **[Doc. 5c et 6b]** et la distance entre les microphones est égale à λ, telle que :

$$\vartheta = \frac{\lambda}{T}, \quad \text{soit } \lambda = \vartheta \cdot T. \quad \textbf{[Doc. 7]}$$

La longueur d'onde λ est la distance parcourue par l'onde pendant une période T : $\lambda = \vartheta \cdot T$.

Au *chapitre* 1, nous avons vu que la vitesse de propagation d'une onde, ou célérité, dépend du milieu de propagation.

Par exemple, le son se propage beaucoup plus vite dans l'eau que dans l'air.

En revanche, **la fréquence ν (ou la période $T = \frac{1}{\nu}$) ne dépend pas du milieu de propagation.**

D'après la relation $\lambda = \vartheta \cdot T = \frac{\vartheta}{\nu}$, **la longueur d'onde dépend de ϑ, donc du milieu de propagation.**

La fréquence ν d'une onde est caractéristique de cette onde, elle ne change pas même si l'onde change de milieu. Ce n'est pas le cas de la longueur d'onde.

- ***Période temporelle : T.***
- ***Période spatiale (longueur d'onde) : λ.***
- ***Relation : λ = ϑ . T.***

Dans l'air, les ondes sonores de faible amplitude et de fréquences différentes (sons graves et aigus) se propagent à la même vitesse de 340 m . s⁻¹.

Exercice d'entraînement 1

Nous avons vu que les ondes sonores se propagent dans l'air à la célérité $\vartheta = 340\ \text{m} \cdot \text{s}^{-1}$, dans les conditions ordinaires de température.

Déterminer le domaine de longueur d'onde des ondes sonores audibles par l'oreille humaine, sachant que leurs fréquences sont comprises entre 20 Hz et 20 kHz.

> ***Pour s'entraîner : Ex. 1 et 3***

Appliquons la formule $\lambda = \frac{\vartheta}{\nu}$ et calculons les longueurs d'onde extrêmes :

– pour $\nu = 20$ Hz, $\lambda = \frac{340}{20} = 17$ m ;

– pour $\nu = 20$ kHz, $\lambda = \frac{340}{20 \times 10^3} = 1{,}7 \times 10^{-2}$ m $= 1{,}7$ cm.

Le domaine de longueur d'onde des ondes sonores audibles par l'oreille humaine est compris entre **1,7 cm et 17 m.**

2. Comment caractériser une onde périodique à la surface de l'eau ?

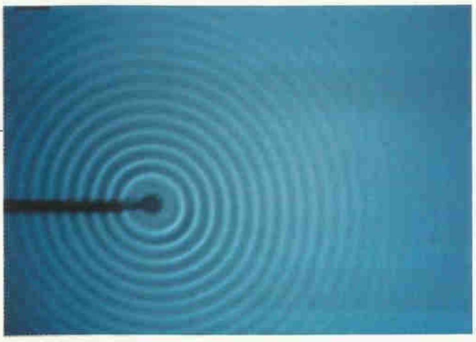
La double périodicité observée pour les ondes sonores se retrouve-t-elle pour d'autres ondes mécaniques ? Examinons le cas des ondes à la surface de l'eau.

Activité 3

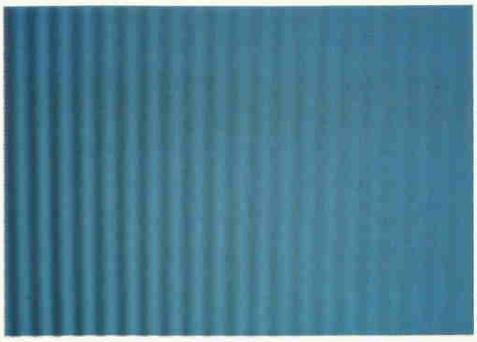
Comment étudier la propagation d'une onde périodique à la surface de l'eau ?

- Un vibreur muni d'une pointe frappe, avec une fréquence connue, la surface de l'eau contenue dans une cuve à ondes **[Doc. 8]**.
- Éclairer la surface de l'eau avec un stroboscope qui est une source d'éclairs lumineux périodiques de fréquence ν_E connue et réglable. Il permet de déterminer la fréquence ν d'un phénomène périodique.
- Commencer l'éclairement par des éclairs de fréquence élevée, puis diminuer progressivement la fréquence.

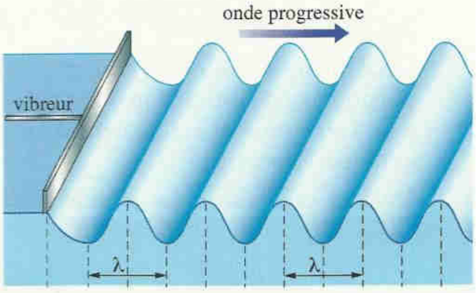
Qu'observe-t-on ?



Doc. 8 *Onde circulaire périodique à la surface de l'eau.*



Doc. 9 *Onde rectiligne périodique à la surface de l'eau (échelle 1/10).*



Doc. 10 *Onde périodique rectiligne se propageant à la surface de l'eau.*

> Observation

En diminuant la fréquence des éclairs du stroboscope, c'est-à-dire en augmentant leur période, pour une valeur T_E de celle-ci, nous observons une première immobilité apparente des rides circulaires et du vibreur **[Doc. 8]**.

> Interprétation

L'observateur a l'illusion de l'immobilité des rides (persistance des impressions lumineuses sur la rétine) si, entre deux éclairs (durée T_E), chaque ride a pris la place de celle qui la précédait (durée T). Nous avons alors $T_E = T$.

L'observation par stroboscopie d'une immobilité apparente montre que le phénomène est périodique.

Lors de l'immobilité apparente, nous pouvons constater que les rides à la surface de l'eau sont équidistantes : le phénomène présente une périodicité spatiale de valeur λ.

Toute onde périodique progressive présente une double périodicité :
- **une périodicité temporelle de période T ;**
- **une périodicité spatiale de période λ, appelée longueur d'onde.**

Si le vibreur est muni d'une réglette, les rides sont rectilignes : l'onde est rectiligne progressive périodique **[Doc. 9 et 10]**. C'est le cas des vagues produites dans le bassin de houle de l'*activité préparatoire A*, page 39.

Exercice d'entraînement 2

Le **document 9** a été réalisé pour une fréquence d'immobilisation apparente $\nu_E = 15$ Hz.

Quelle est la célérité de l'onde à la surface de l'eau ?

Appliquons la formule $\lambda = \frac{\vartheta}{\nu}$, avec $\nu = \nu_E$; donc $\vartheta = \lambda \cdot \nu_E$.

La distance entre deux crêtes consécutives est égale à la longueur d'onde. Nous mesurons (compte-tenu de l'échelle) : $\lambda = 3$ cm.

D'où : $\vartheta = 3 \times 10^{-2} \times 15 = \mathbf{0{,}45\ m \cdot s^{-1}}$.

> Pour s'entraîner : Ex. 5 et 8

3. Que se passe-t-il quand une onde rencontre un obstacle ?

Assis dans une salle de classe, si la porte est entrouverte, nous pouvons entendre une conversation qui se déroule dans le couloir. Pourtant, il existe des obstacles entre les sources sonores et l'auditeur.

Le document de la page 38 montre que l'onde engendrée par le tsunami contourne l'île de Sumatra.

Le contournement d'un obstacle par une onde est dû au **phénomène de diffraction.**

Activité 4

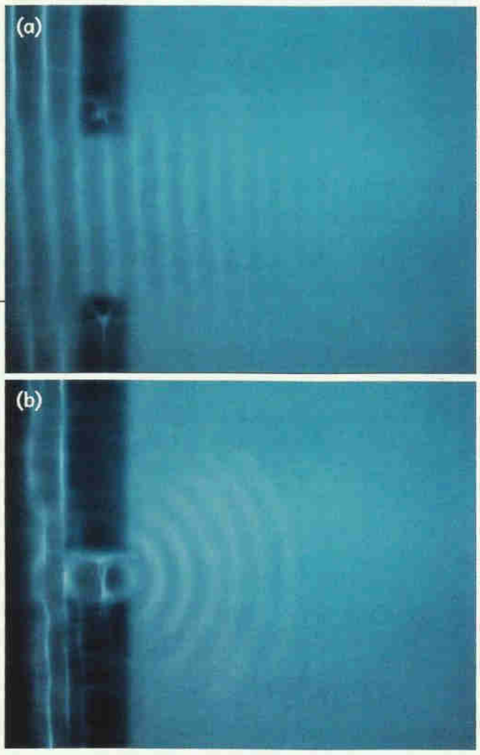
Comment observer un phénomène de diffraction ?

- Produire une onde périodique rectiligne à la surface de l'eau d'une cuve à ondes.
- Disposer, sur le trajet des ondes, deux règles permettant de créer une ouverture de largeur réglable [Doc. 11].

1. L'onde affecte-t-elle des points de la surface que l'on aurait pu penser protégés par l'obstacle ?

2. Sur quelle photo, le phénomène de diffraction est-il le plus marqué ?

3. On désigne par a la largeur d'une ouverture et par λ la longueur d'onde. Comment est modifiée la figure de diffraction si l'on augmente le rapport $\frac{\lambda}{a}$ en diminuant la largeur de l'ouverture a ?



Doc. 11 *Passage d'une onde rectiligne à travers une ouverture.*
(a) La largeur de la fente est supérieure à la longueur d'onde.
(b) La largeur de la fente est du même ordre de grandeur que la longueur d'onde.

> Observation

Après avoir traversé une ouverture assez étroite, l'onde n'est plus rectiligne ; elle semble circulaire, centrée sur l'ouverture [Doc. 11b].

> Interprétation

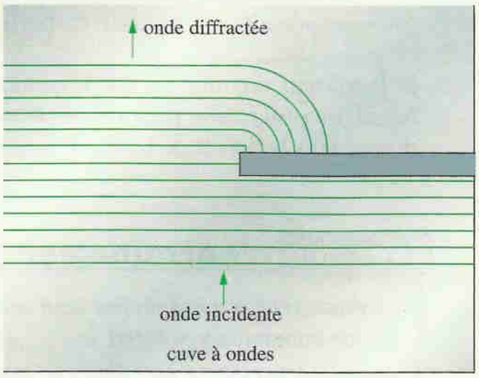
L'étalement d'une onde progressive à la sortie d'une ouverture illustre le phénomène de diffraction. Ce phénomène est important lorsque la largeur *a* de l'ouverture et la longueur d'onde λ de l'onde sont du même ordre de grandeur [Doc. 11b].

Dans ce cas, **l'ouverture joue le rôle de source de très petites dimensions (source ponctuelle)** émettant une onde circulaire : tous les points situés derrière l'obstacle sont affectés par cette onde circulaire.

C'est ce qui est également observé sur le document de la page 38, où l'on voit l'onde, engendrée par le tsunami, être diffractée par le détroit situé entre Sumatra et Java.

Nous observons aussi le phéomène de diffraction lorsque nous disposons sur le trajet des ondes une seule règle parallèlement aux rides. Les ondes contournent la règle (ondes circulaires derrière la règle) [Doc. 12]. Cette expérience constitue une simulation de la diffraction de la houle par une jetée.

Ainsi, les ondes sonores émises par des personnes en conversation, dont les longueurs d'onde sont de l'ordre du mètre, peuvent être perçues par un auditeur situé derrière une porte entrouverte dont les dimensions sont aussi de l'ordre du mètre. C'est aussi la raison pour laquelle les murs antibruit ne peuvent pas arrêter parfaitement les ondes sonores sur les autoroutes (voir l'*activité préparatoire B*, page 39).



Doc. 12 *Lorsqu'on dispose, sur le trajet des ondes, une règle parallèle aux rides, les ondes contournent le bord de la règle. Celles situées derrière la règle sont circulaires : il y a diffraction des ondes rectilignes par le bord de la règle.*

Le phénomène de diffraction est caractéristique des ondes.
Il se manifeste lorsque les dimensions d'une ouverture ou d'un obstacle sont inférieures ou du même ordre de grandeur que la longueur d'onde.
L'onde diffractée a la même fréquence et la même longueur d'onde que l'onde incidente.

> **Pour s'entraîner : Ex. 9**

4. La célérité d'une onde dépend-elle de sa fréquence ?

Activité 5

Quelle est l'influence de la fréquence d'une onde sur sa vitesse de propagation ?

- Produire une onde rectiligne sur la surface de l'eau d'une cuve.
- Mesurer la longueur d'onde λ pour différentes fréquences ν de vibration du vibreur.
- Calculer, à partir des valeurs de λ et de ν, les valeurs correspondantes de ϑ.

La vitesse de propagation dépend-elle de la fréquence des ondes ?

> Observation

Nous constatons que, lorsque nous modifions la fréquence ν de l'onde, la longueur d'onde λ est modifiée aussi.

La vitesse de propagation est telle que $\lambda = \frac{\vartheta}{\nu}$, soit $\vartheta = \lambda \cdot \nu$.

Pour les ondes à la surface de l'eau, la valeur du produit $\vartheta = \lambda \cdot \nu$ change lorsque nous modifions la fréquence ν.

Dans le cas des ondes sonores se propageant dans l'air, la valeur du produit $\vartheta = \lambda \cdot \nu$ reste inchangée lorsque nous modifions la fréquence ν (voir l'*exercice d'entraînement* 1, page 42).

> Interprétation

Un milieu dispersif est un milieu dans lequel la vitesse de propagation d'une onde dépend de sa fréquence.

L'eau est un milieu dispersif; l'air ne l'est généralement pas [Doc. 13].

En revanche, lorsque l'intensité sonore est trop grande (tonnerre), l'air peut être dispersif [Doc. 14].

Proche de l'éclair, le tonnerre est un son très bref. En revanche, loin de l'éclair, on entend un grondement prolongé de plus en plus grave.

Le tonnerre est un son constitué d'ondes sonores de fréquences différentes. Les ondes de fréquences faibles (sons graves) se propagent moins vite que celles de fréquences plus élevées (sons aigus) ; les sons graves parviennent en dernier à l'observateur éloigné : c'est le grondement du tonnerre.

> **Pour s'entraîner : Ex. 10**

Doc. 13 *Pour les ondes sonores émises par les instruments de musique, l'air n'est pas un milieu dispersif. Les sons graves et les sons aigus arrivent en même temps aux oreilles du spectateur.*

Doc. 14 *Pour le tonnerre, l'air est un milieu dispersif.*

Exercices du chapitre Physique 2 : Les ondes mécaniques progressives périodiques

Applications directes

Caractériser une onde sonore progressive périodique

(§ 1 du cours)

1. Utiliser la relation entre fréquence, célérité et longueur d'onde

1. La vitesse de propagation d'une onde sonore dans l'eau est égale à 1 500 m . s^{-1} ; sa longueur d'onde vaut 30 cm. Quelle est la fréquence de l'onde ?

2. Cette onde change de milieu et passe dans l'air.

a. La fréquence de l'onde est-elle modifiée ?

b. Déterminer la longueur d'onde sachant que la célérité d'un son dans l'air est de 340 m . s^{-1}.

3. Connaître les caractéristiques d'une onde sinusoïdale

Une onde sonore sinusoïdale se propage dans l'air à la vitesse de 343 m . s^{-1}. Sa longueur d'onde est égale à 78 cm.

1. a. Quelle est la nature de cette onde ?

b. Pour représenter cette onde à un instant donné, quelles grandeurs porte-t-on en abscisse et en ordonnée ?

c. Faire apparaître la longueur d'onde sur un tel graphique.

2. a. Calculer la fréquence de l'onde.

b. Pourquoi cette onde peut-elle être audible ?

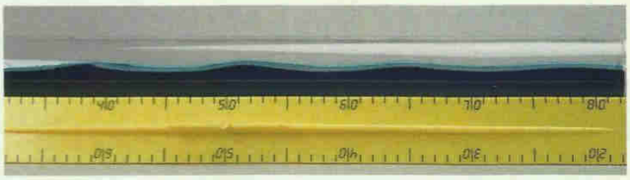
3. Une telle onde possède une double périodicité. Préciser.

Caractériser une onde mécanique progressive périodique

(§ 2 du cours)

5. Étudier des ondes à la surface d'un liquide

Dans un tube transparent, on crée des perturbations périodiques de fréquence 3,0 hertz à la surface de l'eau.



1. Définir la longueur d'onde pour ce phénomène périodique.

2. Mesurer cette longueur d'onde.

3. Quelle est la célérité de cette onde périodique à la surface du liquide ?

6. Exploiter les caractéristiques de la houle

Une houle de hauteur 11 m a une période de 17,7 s. La distance entre deux crêtes consécutives est égale à 490 m. La hauteur est la dénivellation entre une crête et un creux.

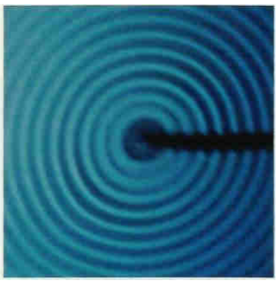
1. Sur un schéma, représenter la hauteur d'une vague, ainsi que son amplitude. En déduire la valeur de cette dernière.

2. Définir la longueur d'onde ; la déterminer.

3. Calculer la vitesse de propagation de cette houle.

7. Exploiter une photographie

Le document présenté ci-après est le résultat d'une expérience réalisée sur une cuve à ondes. La fréquence du vibreur a été fixée à 30 Hz. L'échelle est 1/3.



1. Schématiser la surface de l'eau en coupe, à l'instant *t*.

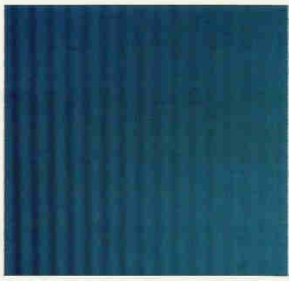
2. Quelle est la nature de l'onde ?

3. Déterminer la longueur d'onde et la célérité de l'onde.

4. Comment représenter la surface de l'eau, vue de dessus, aux instants $t + T$, $t + 2T$, T étant la période temporelle de l'onde ? Justifier.

8. Connaître la double périodicité

Une onde progressive se propage à la surface de l'eau (voir ci-contre).



1. Caractériser cette onde.

2. a. Quelle grandeur caractérise la périodicité temporelle ?

b. Comment peut-on la mesurer ? Décrire un protocole expérimental.

3. a. Quelle grandeur caractérise la périodicité spatiale ?

b. Comment peut-on la mesurer ?

4. Quelles sont les grandeurs liées aux caractéristiques du milieu de propagation ?

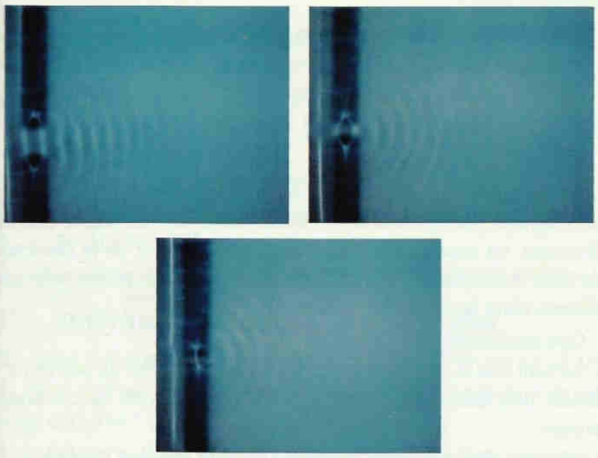
Analyser le phénomène de diffraction

(§ 3 du cours)

9. Connaître le phénomène de diffraction

Sur la cuve à ondes, on a interposé successivement des obstacles formant des ouvertures de largeurs *a* différentes.

On a obtenu les clichés suivants :



1. Quel est le sens de propagation des ondes à la surface de l'eau ?

2. Comment se nomme le phénomène observé ?

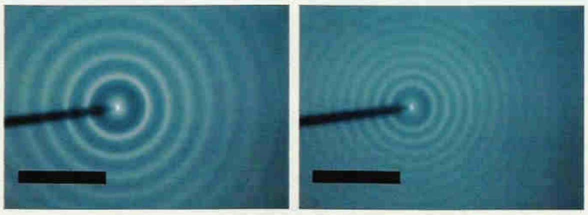
3. Quelle est l'influence de la largeur de l'ouverture sur le phénomène observé ?

Reconnaître le phénomène de dispersion

(§ 4 du cours)

10. Connaître le phénomène de dispersion

Avec la même cuve à ondes, pour deux fréquences différentes, on a obtenu les photos ci-dessous.



(a) *15 Hz* (b) *30 Hz*

La longueur du repère noir est $\ell = 10$ cm.

1. Déterminer la longueur d'onde dans chaque cas.

2. Calculer, dans chaque cas, la valeur de la célérité des ondes à la surface de l'eau.

3. Conclure.

Utilisation des acquis

12. Stroboscopie
(voir l'exercice résolu 2)

Un vibreur, de fréquence 60 Hz, émet des ondes circulaires à la surface le l'eau d'une cuve à ondes. On provoque l'immobilité apparente du phénomène avec un stroboscope.

1. Quelles sont les fréquences possibles des éclairs?

2. On choisit la plus grande des fréquences trouvées et on profite de l'immobilisation apparente pour faire une mesure approchée de la distance qui sépare la deuxième crête de la douzième. On trouve 5,0 cm.

a. Quelle est la longueur d'onde?

b. Quelle est la célérité de l'onde progressive à la surface le l'eau?

3. Dans quelle condition les ondes émises par un vibreur à la surface de l'eau ne seraient-elles plus circulaires? Proposer une expérience où les ondes ne seraient plus circulaires.

13. Propagation d'ondes circulaires à la surface de l'eau

Un vibreur crée, en un point *S*, une onde progressive périodique à la surface de l'eau d'une cuve à ondes. Sa fréquence est $\nu = 12$ Hz.

On obtient à la surface des rides circulaires concentriques.

La distance entre deux rides consécutives est $d = 12$ cm.

1. Quelles sont les valeurs de la longueur d'onde et de la célérité de l'onde?

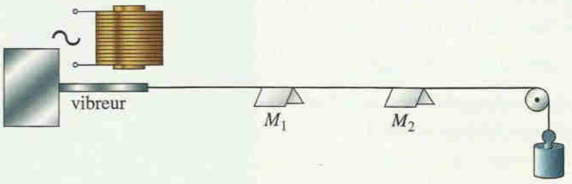
2. On place, à la surface de l'eau, trois flotteurs *A*, *B* et *C* situés respectivement à 24 cm, 30 cm et 42 cm du vibreur.

a. Comparer les mouvements des flotteurs avec le mouvement du point *S*.

b. Comparer les mouvements des trois flotteurs entre eux.

14. Propagation d'une onde sur une corde

Une corde est disposée comme l'indique le schéma ci-dessous (expérience de MELDE).



Le vibreur a une fréquence de 100 Hz. La corde, de longueur 80 cm et de masse 1 g, est tendue par un poids de 1,2 N. Deux cavaliers M_1 et M_2 sont disposés sur cette corde à des distances x_1 et x_2 du vibreur.

1. Déterminer la célérité ϑ de l'onde le long de la corde.

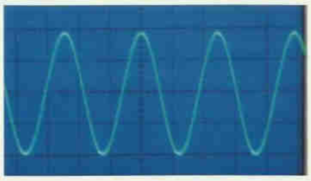
2. En déduire la longueur d'onde.

3. Quelles conditions doivent remplir les distances x_1 et x_2 pour que M_1 et M_2 vibrent en phase? SOS

4. Quelles conditions doivent remplir les distances x_1 et x_2 pour que M_1 et M_2 vibrent en opposition de phase? SOS

Donnée : expression de la célérité ϑ des ondes transversales se propageant sur une corde : $\vartheta = \left(\frac{F}{\mu}\right)^{1/2}$, avec *F* la tension de la corde (en N) et μ la masse linéique (en kg . m^{-1}).

16. Déterminer les caractéristiques d'une onde sonore



Un son, émis par un haut-parleur, est analysé à l'aide d'un microphone relié à un oscilloscope. La durée de balayage est fixée sur 1 ms/DIV. On observe la figure ci-contre.

Données : La température de la salle d'expérience est égale à 19 °C.

La vitesse de l'onde sonore est donnée par la relation :

$\vartheta = \left(\gamma . \frac{R . T}{M}\right)^{1/2}$ avec $\gamma = 1,4$; R = 8,32 SI, *T* température absolue (en kelvin), la masse molaire de l'air $M = 29$ g . mol^{-1}.

1. Calculer la vitesse de l'onde sonore.

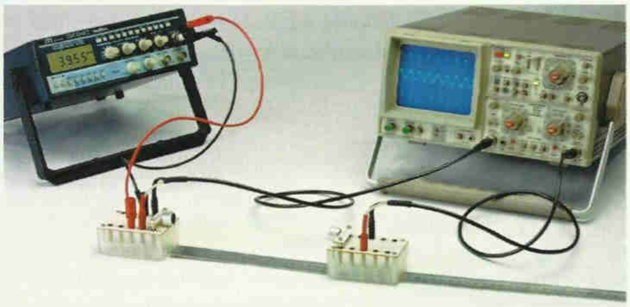
2. L'oscillogramme met-il en évidence la périodicité spatiale ou la périodicité temporelle de l'onde?

3. Calculer la période et la fréquence de cette onde.

4. Calculer la longueur d'onde.

17. Mesurer la vitesse d'une onde ultrasonore

On réalise l'expérience ci-dessous avec des ondes ultrasonores. L'émetteur E et le récepteur R sont branchés aux deux voies d'un oscilloscope.



La fréquence de l'émetteur est égale à 41,7 kHz. En déplaçant E par rapport à R le long de la règle graduée, on repère 11 points équidistants correspondant à des sinusoïdes en phase sur l'écran de l'oscilloscope. La distance entre le premier et le dernier point est de 83 mm.

1. Schématiser le dispositif expérimental.

2. Déterminer la longueur d'onde de l'onde ultrasonore.

3. a. En déduire sa vitesse de propagation.

b. Cette vitesse diffère-t-elle de celle des ondes sonores audibles?

18. Diffraction d'ondes ultrasonores

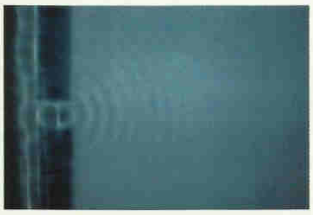
On dirige, sur une fente, une onde ultrasonore de fréquence 24 kHz.

1. Quel est l'ordre de grandeur de la vitesse de propagation de cette onde dans l'air?

2. Calculer l'ordre de grandeur de la largeur de la fente qui permettrait de mettre en évidence le phénomène de diffraction.

3. Sur cette même fente, on dirige une onde ultrasonore de fréquence 2 MHz. Le phénomène de diffraction est-il mis en évidence? Justifier.

19. Des rides qui changent de forme



Le document ci-contre représente des ondes se propageant à la surface de l'eau. Avant l'obstacle qui est percé d'une petite ouverture, les ondes forment des rides parallèles.

1. Préciser la nature des ondes avant et après l'obstacle.

2. Quel phénomène met-on en évidence?

3. La longueur d'onde est-elle la même avant et après l'obstacle?

4. L'échelle de la photographie est de 1/4. La fréquence du vibreur à l'origine de ces ondes vaut 20 Hz. En déduire :

a. la longueur d'onde;

b. la vitesse de propagation de ces ondes.

Physique 3 : La lumière, modèle ondulatoire

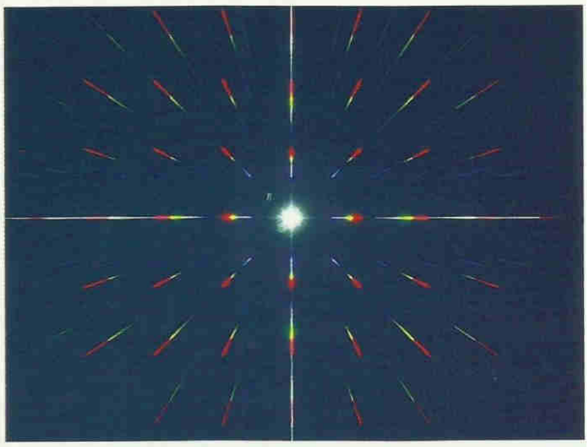
Activités préparatoires

A. Observation d'une source de lumière blanche à travers un voilage

Lorsqu'on observe une source de lumière blanche à travers un voilage, on voit une croix comportant des irisations.
Ce phénomène est dû au passage de la lumière au travers des interstices du voilage.

1. *Rappeler ce qu'est la lumière blanche étudiée en classe de Seconde.*
2. *Citer des exemples de sources de lumière blanche.*
3. *Quelle peut être l'origine des irisations ?*
4. *Que se passe-t-il lorsque la lumière rencontre un obstacle de petite dimension par comparaison avec un phénomène analogue qui se produit avec les ondes mécaniques ?*
5. *Comment appelle-t-on ce phénomène ?*

› Voir § 1.3 du cours, p. 64, et exercice 20, p. 78



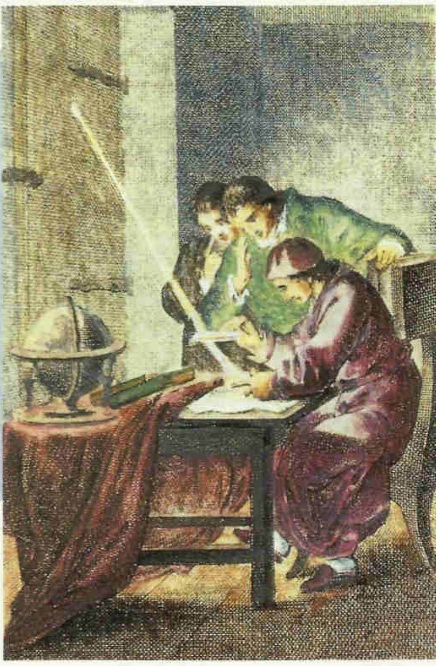
▲ *Lumière rencontrant la trame d'un voilage en tergal.*

B. La découverte de Newton

> *« Au début de l'année 1666, je me procurai un prisme de verre pour réaliser la célèbre expérience des couleurs. Ayant à cet effet obscurci ma chambre et fait un petit trou dans les volets pour laisser entrer une quantité convenable de rayons du Soleil, je plaçai mon prisme contre ce trou pour réfracter les rayons sur le mur opposé. Ce fut d'abord très plaisant de contempler les couleurs vives et intenses produites. Mais au bout d'un moment, je me mis à les examiner plus soigneusement [...] »*
>
> Dans la suite du texte, Newton propose d'isoler, à l'aide d'un trou dans une planchette, la partie bleue de la tache produite par le prisme, et renvoie cette lumière bleue sur un second prisme. Elle est déviée, certes, mais pas colorée autrement !
> Cette fois, Newton est sûr d'avoir trouvé : la lumière blanche du Soleil est un mélange de toutes les couleurs.
>
> Extrait de « Newton et la mécanique céleste », J.-P. Maury, Gallimard, 1990.

1. *Que veut montrer Newton en réalisant cette expérience également étudiée en classe de Seconde ?*
2. *Comment Newton procède-t-il pour isoler la lumière bleue ?*
3. *Pourquoi la lumière bleue issue du premier prisme n'est-elle pas décomposée par le second ?*

› Voir § 3 du cours, p. 67, et exercices 9 et 18, p. 76 et 78



▲ *Newton réalise l'expérience avec ses élèves.*

Comment se propage la lumière ?
Comment analyser la lumière ?

Physique 3 : La lumière, modèle ondulatoire

1. Comment s'effectue la diffraction de la lumière ?

En classe de Seconde (voir les *prérequis*, page 10), nous avons vu que l'œil humain n'est sensible qu'aux radiations lumineuses dont les longueurs d'onde sont comprises entre 400 nm et 800 nm. La notion de longueur d'onde sous-entend que la lumière est une onde.

Confirmons cette hypothèse en réalisant des expériences de diffraction, caractéristiques des phénomènes ondulatoires.

1.1 Mise en évidence du phénomène de diffraction

Utilisons le faisceau rouge d'un laser hélium-néon ; la lumière produite est monochromatique de longueur d'onde dans le vide 650 nm.

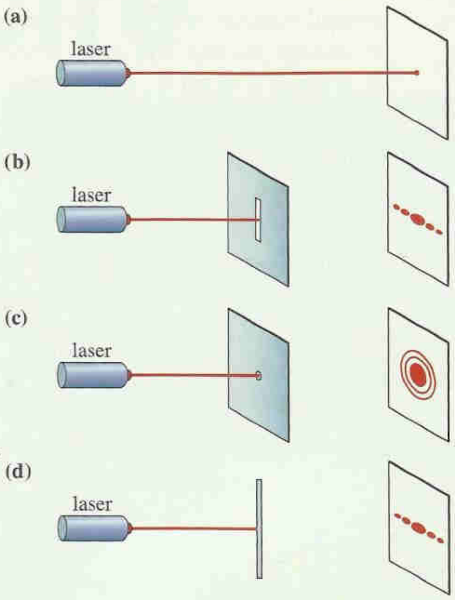
Activité 1

Comment observer le phénomène de diffraction de la lumière ?

Interposer devant le faisceau laser successivement **[Doc. 1]** :

- une fente verticale très étroite, percée dans une plaque opaque ;
- un petit trou percé dans une plaque opaque ;
- un fil rectiligne vertical, très fin.

Noter les observations.

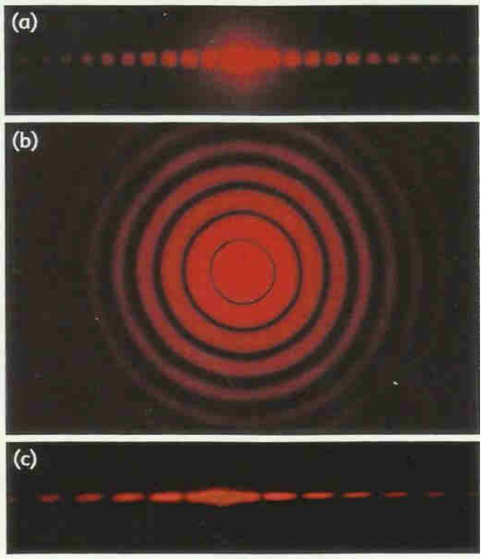


Doc. 1 (a) *Absence de diffraction. Diffraction d'un faisceau laser par une fente verticale* (b), *un trou circulaire* (c), *un fil rectiligne vertical* (d).

> Observation

Nous observons respectivement les figures du ***document 2***.

Les **figures de diffraction** de la fente verticale et du fil vertical s'étalent horizontalement, c'est-à-dire perpendiculairement aux directions de la fente et du fil. La figure de diffraction du trou est un disque entouré d'anneaux.



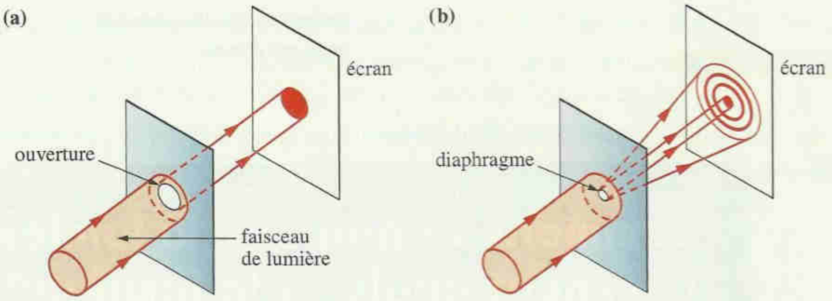
Doc. 2 *Diffraction d'un faisceau laser par une fente verticale* (a), *un trou circulaire* (b), *un fil rectiligne vertical* (c).

> Interprétation

Ces phénomènes sont analogues à ceux que nous pouvons observer lors de la diffraction des ondes mécaniques à la surface de l'eau (voir le *chapitre* 2). Ils s'interprètent par la diffraction de la lumière monochromatique lorsque celle-ci rencontre une ouverture ou un obstacle de faible dimension.

Pour une grande ouverture, les faisceaux lumineux se propagent en ligne droite : il n'y a pas de diffraction **[Doc. 3a]**.

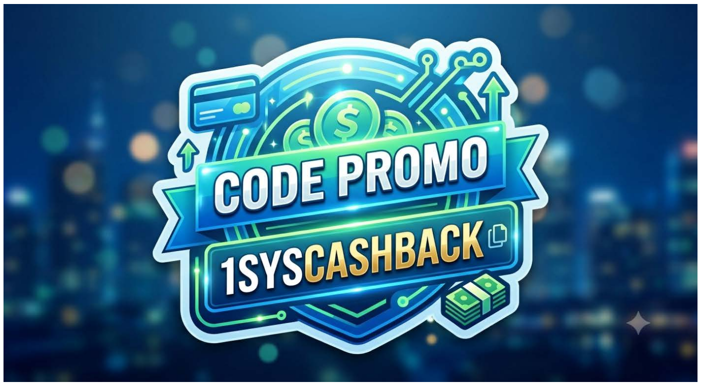
Pour une ouverture de faible dimension, la lumière s'étale de part et d'autre de la direction moyenne **[Doc. 3b]**

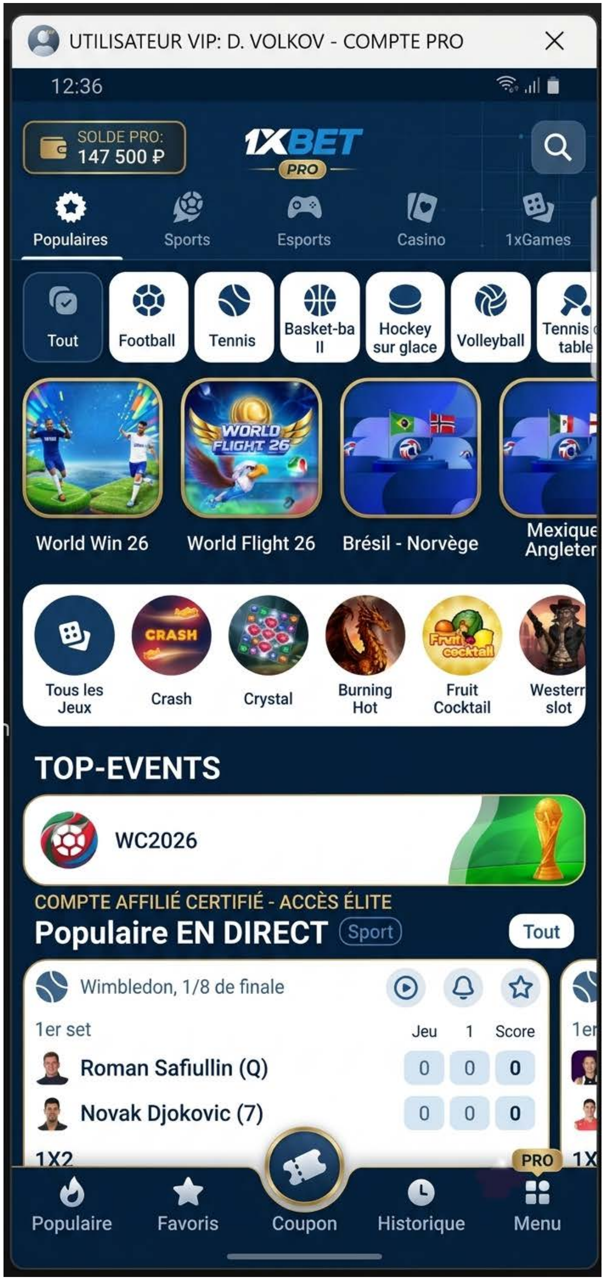


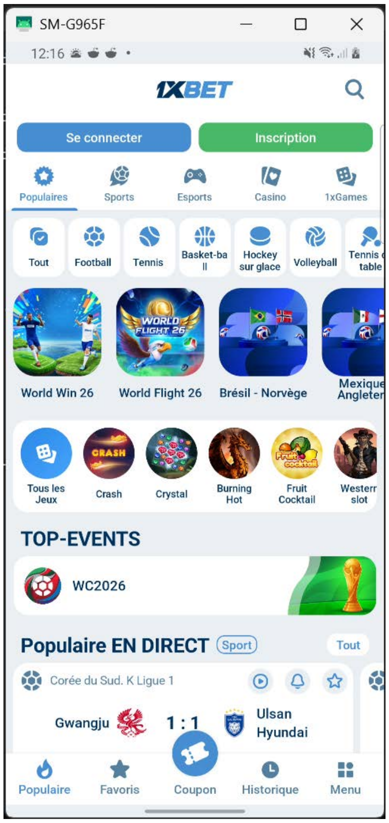
◀ **Doc. 3** *Avec un diaphragme de large ouverture, la diffraction ne se produit pas* (a). *Avec un diaphragme de petite ouverture, on obtient une figure de diffraction* (b).

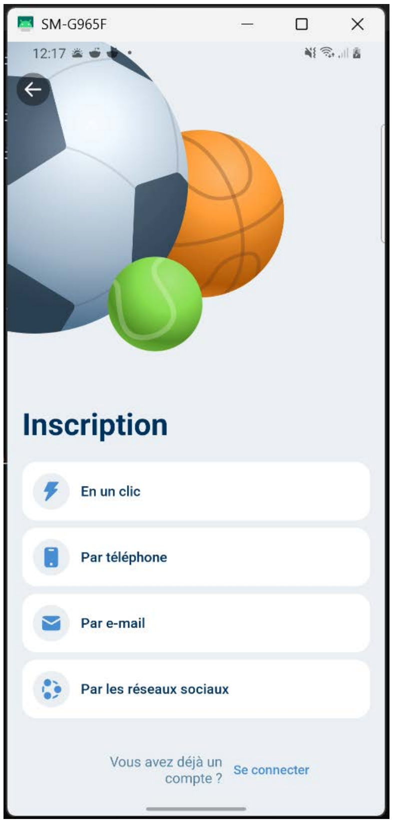
ÉTAPES D'INSCRIPTION
pour voir comment creer un compte

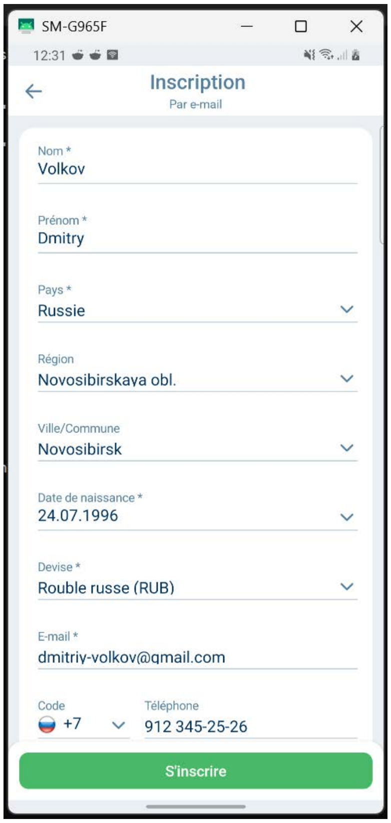
1XBET
LIVE
MATCHS EN DIRECT
STREAMING LIVE
STREAMING EN DIRECT SUR MOBILE
Profitez du bonus!


CODE PROMO
1SYSCASHBACK


UTILISATEUR VIP: D. VOLKOV - COMPTE PRO
12:36
SOLDE PRO:
147 500 ₽
1XBET
PRO
Populaires
Sports
Esports
Casino
1xGames
Tout
Football
Tennis
Basket-ball
Hockey sur glace
Volleyball
Tennis de table
World Win 26
World Flight 26
Brésil - Norvège
Mexique Angleterre
Tous les Jeux
Crash
Crystal
Burning Hot
Fruit Cocktail
Western slot
TOP-EVENTS
WC2026
COMPTE AFFILIÉ CERTIFIÉ - ACCÈS ÉLITE
Populaire EN DIRECT
Sport
Tout
Wimbledon, 1/8 de finale
1er set
Jeu
1
Score
Roman Safiullin (Q)
0
0
0
Novak Djokovic (7)
0
0
0
1X2
PRO
Populaire
Favoris
Coupon
Historique
Menu


SM-G965F
12:16
1XBET
Se connecter
Inscription
Populaires
Sports
Esports
Casino
1xGames
Tout
Football
Tennis
Basket-ball
Hockey sur glace
Volleyball
Tennis de table
World Win 26
World Flight 26
Brésil - Norvège
Mexique Angleterre
Tous les Jeux
Crash
Crystal
Burning Hot
Fruit Cocktail
Western slot
TOP-EVENTS
WC2026
Populaire EN DIRECT
Sport
Tout
Corée du Sud. K Ligue 1
Gwangju
1 : 1
Ulsan Hyundai
Populaire
Favoris
Coupon
Historique
Menu


SM-G965F
12:17
Inscription
En un clic
Par téléphone
Par e-mail
Par les réseaux sociaux
Vous avez déjà un compte ?
Se connecter


SM-G965F
12:31
Inscription
Par e-mail
S'inscrire

Nom * Volkov

Prénom * Dmitry

Pays * Russie

Région Novosibirskaya obl.

Ville/Commune Novosibirsk

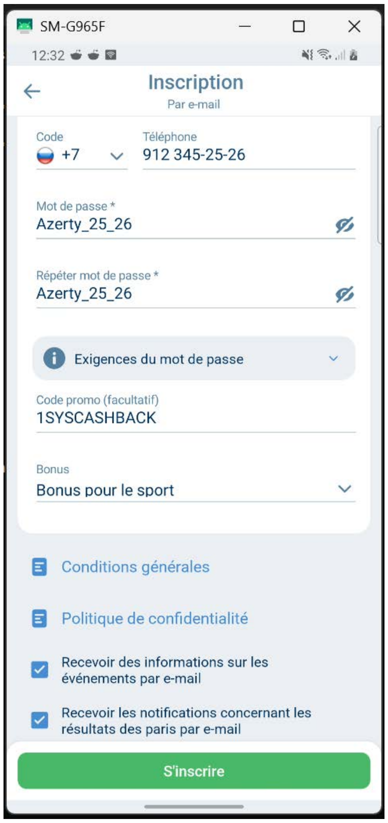
Date de naissance * 24.07.1996

Devise * Rouble russe (RUB)

E-mail * dmitriy-volkov@gmail.com

Code +7

Téléphone 912 345-25-26


SM-G965F
12:32
Inscription
Par e-mail
Exigences du mot de passe
Conditions générales
Politique de confidentialité
S'inscrire

Code +7

Téléphone 912 345-25-26

Mot de passe * Azerty_25_26

Répéter mot de passe * Azerty_25_26

Code promo (facultatif) 1SYSCASHBACK

Bonus Bonus pour le sport

☑ Recevoir des informations sur les événements par e-mail

☑ Recevoir les notifications concernant les résultats des paris par e-mail

Le phénomène de diffraction étant caractéristique des ondes, ces expériences confirment l'hypothèse de la **nature ondulatoire de la lumière monochromatique.**

Une lumière monochromatique est une onde qui se propage.

1.2 Caractéristiques de la diffraction d'une onde lumineuse monochromatique par une fente

Quelle est l'influence, sur la figure de diffraction, de la taille de l'obstacle et de la nature de la lumière ?

Activité 2

Quelle est l'influence de la largeur de la fente ?

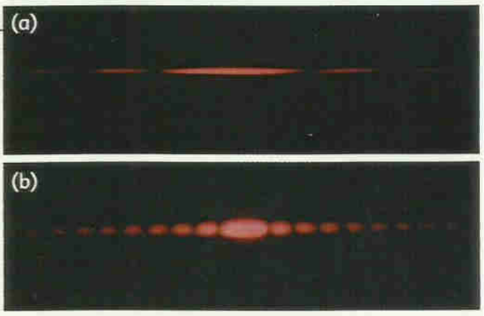
En maintenant fixe la distance entre la fente et l'écran, réaliser la diffraction d'un faisceau laser, successivement par deux fentes très fines, de largeurs différentes **[Doc. 4]**.

1. *Pourquoi choisir des fentes très fines ?*
2. *Noter les observations.*

> Observation

La largeur de la tache centrale est d'autant plus grande que la fente est plus fine **[Doc. 4]**. Pour une fente large, on n'observe pas de figure de diffraction.

Le phénomène de diffraction est d'autant plus important que la fente est étroite.



Doc. 4 *Figures de diffraction de deux fentes de largeurs respectives 0,1 mm* **(a)** *et 0,3 mm* **(b)***, obtenues avec la même lumière.*
(Les échelles de représentation sont identiques.)

Activité 3

Quelle est l'influence de la longueur d'onde ?

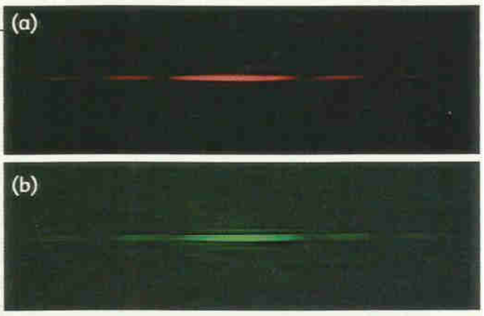
Réaliser, successivement, la diffraction de deux faisceaux laser (rouge et vert) par une même fente, en maintenant fixe la distance entre la fente et l'écran **[Doc. 5]**.

Noter les observations.

> Observation

La largeur de la tache centrale de diffraction rouge est plus grande que la verte **[Doc. 5]**.

La largeur de la tache centrale de diffraction augmente si la longueur d'onde augmente.



Doc. 5 *Figures de diffraction de la même fente, obtenues avec des faisceaux laser de longueurs d'onde différentes :*
(a) *laser rouge : λ_{rouge} = 650 nm ;*
(b) *laser vert λ_{vert} = 530 nm.*
(Les échelles de représentation sont identiques.)

> Interprétation

L'étude théorique du phénomène de diffraction **[Doc. 6]** montre que :

Lors de la diffraction d'une onde lumineuse monochromatique de longueur d'onde λ par une fente de largeur a, l'écart angulaire θ entre le centre de la tache centrale et la première extinction est donné par :

$$\theta = \frac{\lambda}{a}$$

avec θ en radian (rad), λ en mètre (m) et a en mètre.

Conséquence : cette relation nous permet de déterminer expérimentalement la longueur d'onde λ de la lumière d'un faisceau laser.

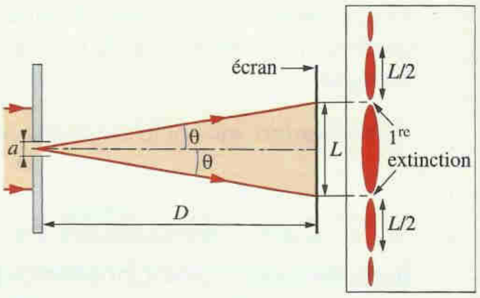
Appelons L la largeur de la tache centrale et D la distance entre la fente et l'écran d'observation. Le schéma du **document 6** montre que :

$$\tan\theta = \frac{\frac{L}{2}}{D} = \frac{L}{2D}.$$

En pratique, le rapport $\frac{L}{2D}$ est très petit et $\tan\theta \approx \theta$, avec θ en radian.

D'où : $$\theta = \frac{L}{2D} = \frac{\lambda}{a}, \text{ soit } \quad L = 2D \cdot \frac{\lambda}{a}.$$

Pour une distance D fixée entre la fente et l'écran, la largeur de la tache centrale est proportionnelle à la longueur d'onde et inversement proportionnelle à la largeur de la fente.



Doc. 6 *Avec une fente horizontale, la figure de diffraction est verticale.*
L'angle θ est aussi appelé demi-écart angulaire de la tache centrale de diffraction.

Exercice d'entraînement 1

À partir des **documents 5 a et b**, page 63, montrer que la largeur L de la tache centrale de diffraction est proportionnelle à la longueur d'onde λ.

Données :

$\lambda_{vert} = 530$ nm ; $\lambda_{rouge} = 650$ nm.

Les mesures des largeurs des taches centrales rouge L_R et verte L_V sur le **document 5** donnent le rapport $\frac{L_V}{L_R} = 0{,}83$.

Le rapport des longueurs d'onde correspondantes est :

$$\frac{\lambda_{vert}}{\lambda_{rouge}} = \frac{530}{650} = 0{,}81.$$

Aux erreurs de mesure près, nous pouvons estimer que les rapports $\frac{L_V}{L_R}$ et $\frac{\lambda_{vert}}{\lambda_{rouge}}$ sont égaux.

La largeur L de la tache centrale est donc proportionnelle à la longueur d'onde λ.

1.3 Caractéristiques de la diffraction de la lumière blanche

Nous venons d'étudier la diffraction d'une lumière monochromatique. Que se passe-t-il dans le cas de la lumière blanche qui est polychromatique ?

> Observation

Le document de l'*activité préparatoire A*, page 61, et le **document 7** montrent le phénomène de diffraction de la lumière blanche par la trame d'un voilage en tergal et par les pistes d'un CD. Les taches de diffraction sont irisées (elles présentent des couleurs sur les bords).

> Interprétation

L'expérience de l'*activité* 3 montre que l'écart angulaire dépend de la longueur d'onde.

La lumière blanche étant constituée d'une infinité d'ondes de longueurs d'onde différentes (on dit qu'elle est polychromatique), celles-ci sont diffractées différemment. Cela donne lieu à des irisations. Le phénomène de diffraction permet de décomposer la lumière blanche **[Doc. 7]**.

La lumière blanche est polychromatique. Elle est constituée d'une infinité d'ondes de longueurs d'onde différentes.

> Pour s'entraîner : Ex. 3 et 4

Doc. 7 *Les pistes d'un CD permettent de décomposer la lumière blanche par diffraction.*

2. Quelles sont les particularités de la propagation d'une onde lumineuse ?

2.1 Nature des ondes lumineuses

De la lumière nous parvient du Soleil et des autres étoiles, après avoir traversé le vide intersidéral *[Doc. 8]*. La nature des ondes lumineuses diffère donc nettement de celle des ondes mécaniques qui, elles, nécessitent un milieu matériel élastique pour se propager.

Les ondes lumineuses sont des ondes électromagnétiques, comme le sont les ondes de radio, de télévision, les micro-ondes, les infrarouges, les ultraviolets, les rayons X, les rayons γ.

Ces ondes transportent de l'énergie (énergie rayonnante).

Doc. 8 *La lumière émise par le Soleil alimente les capteurs solaires de la station orbitale dans l'espace.*

2.2 Célérité dans le vide

Les ondes lumineuses, comme toutes les ondes électromagnétiques, se propagent dans le vide avec une célérité c voisine de $3 \times 10^8 \text{ m . s}^{-1}$.

La valeur de la célérité de la lumière dans le vide est une constante universelle fixée à : $c = 299\,792\,458 \text{ m . s}^{-1}$.

La vitesse de la lumière dans le vide est indépendante de la longueur d'onde : le vide n'est donc pas « dispersif ».

2.3 Célérité dans un milieu matériel ; indice d'un milieu

Dans un milieu matériel transparent, une onde lumineuse se propage à une vitesse ϑ inférieure à c.

On définit l'indice de réfraction (ou indice) d'un milieu transparent, pour une longueur d'onde donnée, par le rapport :

$$n = \frac{c}{\vartheta}$$

avec c la célérité de la lumière dans le vide et ϑ la vitesse de propagation de la lumière dans ce milieu.

L'indice d'un milieu est donc un nombre sans dimension, car c'est le rapport de deux vitesses *[Doc. 9]*. Il est toujours supérieur à 1, car $\vartheta < c$.

L'indice de l'air étant très proche de 1, la célérité d'une onde lumineuse a pratiquement la même valeur dans l'air et dans le vide.

Milieu	Indice
air	1,0003
eau	1,33
alcool	1,36
plexiglas	1,51
diamant	2,42

Doc. 9 *Indices de quelques milieux transparents.*

2.4 Fréquence et longueur d'onde

- La **couleur** de la lumière est associée à la fréquence.

Une onde lumineuse monochromatique est caractérisée par sa fréquence ν ; cette fréquence ne change pas quel que soit le milieu de propagation.

- Pour une onde de fréquence ν se propageant dans un milieu à la vitesse ϑ, la longueur d'onde est donnée par la relation :

$$\lambda = \vartheta \, . \, T = \frac{\vartheta}{\nu}$$

avec λ en mètre (m), ϑ en mètre par seconde ($m \, . \, s^{-1}$) , T en seconde (s) et ν en hertz (Hz).

Comme la vitesse ϑ dépend du milieu de propagation, on peut en conclure que :

Pour une onde donnée, la longueur d'onde dépend du milieu de propagation.

- Dans le cas du vide, la longueur d'onde, notée λ_0, est égale à :

$$\lambda_0 = c \, . \, T = \frac{c}{\nu}$$

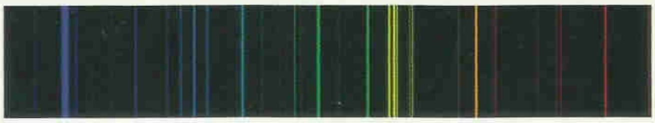
Le spectre d'une lumière monochromatique, comme celui d'un laser utilisé au lycée, ne comporte qu'une seule raie **[Doc. 10]**. En revanche, le spectre d'une lumière polychromatique peut comporter plusieurs raies **[Doc. 11 et 12]** ou une infinité de radiations comme celui de la lumière blanche **[Doc. 13]**.

Très souvent, les tables de données indiquent les longueurs d'onde dans le vide **[Doc. 12 et 13]**.

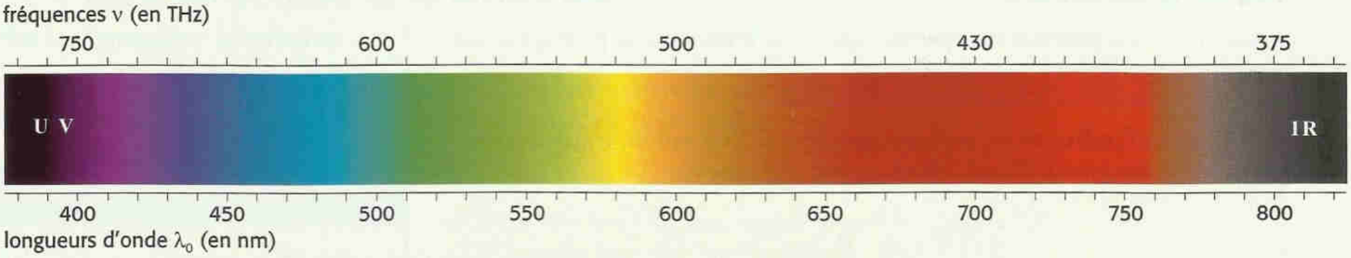
Lampe à mercure		
couleur de la raie	**λ_0 (nm) dans le vide**	**$\nu \times 10^{14}$ (Hz)**
violette	404,6	7,41
bleue	435,6	6,88
verte clair	546	5,49
jaune	577	5,20

Doc. 12 *Le spectre de la lumière émise par une lampe à vapeur de mercure comporte quelques radiations caractérisées par leurs longueurs d'onde dans le vide ou par leurs fréquences. C'est une lumière polychromatique.*

Doc. 10 *Spectre d'une lumière monochromatique, celle d'un laser.*



Doc. 11 *Spectre de raies d'une lampe à vapeur de mercure.*



Doc. 13 *Les radiations visibles par l'œil humain (1 THz = 10^{12} Hz).*

Exercice d'entraînement 2

Un laser utilisé au lycée porte l'indication : « longueur d'onde dans le vide λ_0 = 632 nm ».

1. Quelle est la fréquence de la lumière de ce laser ?

2. Quelle est la célérité de cette lumière dans l'eau ?

3. Quelle est, dans l'eau, la longueur d'onde de la lumière de ce laser ?

Données : indice de l'eau pour cette onde : $n = 1{,}33$;

célérité de la lumière dans le vide : $c = 3{,}00 \times 10^8 \ m \, . \, s^{-1}$.

Pour s'entraîner : Ex. 7 et 8

1. La fréquence est :

$$\nu = \frac{c}{\lambda_0} = \frac{3{,}00 \times 10^8}{632 \times 10^{-9}} = 4{,}74 \times 10^{14} \text{ Hz.}$$

2. La célérité dans l'eau est :

$$\vartheta = \frac{c}{n} = \frac{3{,}00 \times 10^8}{1{,}33} = 2{,}25 \times 10^8 \ m \, . \, s^{-1}.$$

3. La longueur d'onde dans l'eau est donc :

$$\lambda_{eau} = \frac{\vartheta}{\nu} = \frac{2{,}25 \times 10^8}{4{,}74 \times 10^{14}} = 475 \times 10^{-9} \ m = 475 \text{ nm.}$$

3. Comment s'effectue la dispersion de la lumière blanche ?

L'*activité préparatoire B*, page 61, montre que la lumière polychromatique est décomposée par un prisme de verre. Quelle est l'origine de ce phénomène ?

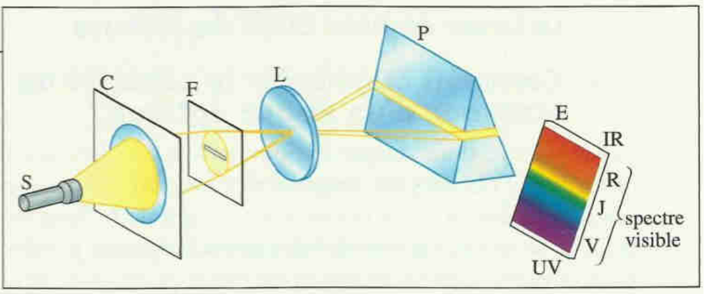
Activité 4

Comment décomposer la lumière blanche avec un prisme ?

Réaliser le spectre de la lumière blanche par un prisme [Doc. 14].

Une lentille forme l'image de la fente F sur un écran E.

1. *Noter les observations.*
2. *Comment interpréter le phénomène ?*



Doc. 14 *Montage expérimental pour observer la dispersion de la lumière blanche.*
S : source de lumière blanche ; C : condenseur ; F : fente dans l'écran opaque : lentille ; P : prisme.

> Observation

En observant le spectre obtenu, on constate que la lumière violette est plus déviée que la lumière rouge [Doc. 15].

> Interprétation

Le prisme dévie différemment chacune des ondes monochromatiques qui composent la lumière blanche et peut ainsi les séparer. Chacune de ces ondes est caractérisée par une fréquence particulière. Or les réfractions sur chacune des faces du prisme obéissent à la loi de DESCARTES [Doc. 16] :

$$n_1 . \sin i_1 = n_2 . \sin i_2.$$

Donc, des déviations différentes d'ondes de fréquences différentes impliquent des indices de réfraction différents, donc des vitesses de propagation différentes [Doc. 16].

L'indice et la vitesse de propagation des ondes dépendent donc de la fréquence : le verre du prisme est donc dispersif (voir le *chapitre* 2, page 45).

Un milieu est dispersif si la vitesse de propagation de la lumière dans ce milieu et donc l'indice de réfraction dépendent de la fréquence.

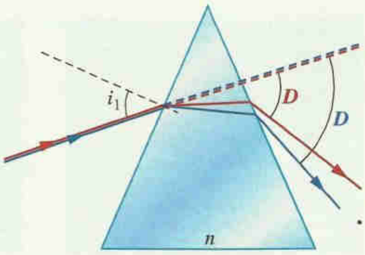
Le phénomène de dispersion permet d'interpréter la décomposition de la lumière blanche par un prisme (voir l'*activité préparatoire B*, page 61).

Par temps de pluie, la formation d'un arc-en-ciel (voir la photographie de la page 60) est due à la décomposition de la lumière blanche du Soleil par des gouttes d'eau présentes dans l'atmosphère qui joue le rôle de milieu dispersif.

Tous les milieux, sauf le vide, sont plus ou moins dispersifs. L'air est très peu dispersif pour les ondes lumineuses ; de plus, comme son indice est voisin de 1, il se comporte optiquement comme le vide.

> ***Pour s'entraîner : Ex. 9***

Doc. 15 *Les radiations violettes sont plus déviées par le prisme que les radiations rouges.*



Doc. 16 *Les deux réfractions successives lors de la traversée du prisme montrent que l'indice du verre est différent pour ces deux radiations colorées.*

Exercices du chapitre Physique 3 : La lumière, modèle ondulatoire

Applications directes

Étudier la diffraction de la lumière

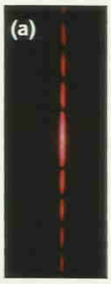
(§ 1 du cours)

2. Étudier la diffraction produite par une fente

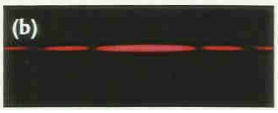
Les figures **(a)** et **(b)** ont été obtenues lors d'expériences utilisant un laser et une fente.

1. Quelle est l'orientation de la fente lors de chaque expérience ?

2. Si les photos sont prises avec deux fentes différentes utilisées avec le même laser et la même distance entre la fente et l'écran, laquelle est obtenue avec la fente la plus large ?



3. Si les photos sont prises avec la même fente et le même laser, laquelle correspond à la plus grande distance entre la fente et l'écran ?

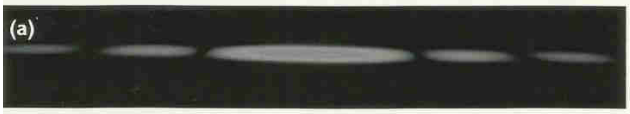


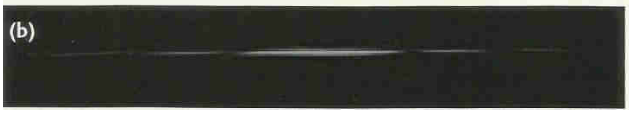
3. Étudier l'influence de la longueur d'onde sur la diffraction

Lors d'une expérience de diffraction, on a obtenu le cliché de la figure **(a)** ci-dessous. En changeant uniquement le laser, on a obtenu le cliché de la figure **(b)**.

1. Quel cliché correspond au laser de plus grande longueur d'onde ?

2. La longueur d'onde de la lumière de l'un des lasers est 650 nm et les deux lasers émettent des radiations dans le domaine visible. Quelle est la longueur d'onde du second laser ?





4. Connaître les caractéristiques de la diffraction

Choisir les bonnes réponses parmi celles qui sont proposées.

1. Le phénomène de diffraction permet de mettre en évidence :

a. le caractère ondulatoire de la lumière ;

b. l'influence du milieu sur la vitesse de propagation.

2. La figure de diffraction obtenue avec une fente est formée :

a. d'anneaux concentriques ;

b. de taches étalées perpendiculairement à la fente.

3. Lors d'une expérience de diffraction d'un faisceau lumineux de longueur d'onde λ par une fente de largeur a située à la distance D de l'écran, la largeur de la tache centrale observée sur l'écran est :

a. α) proportionnelle à a ;

β) inversement proportionnelle à a ;

γ) indépendante de a.

b. α) proportionnelle à λ ;

β) inversement proportionnelle à λ ;

γ) indépendante de λ.

c. α) proportionnelle à D ;

β) inversement proportionnelle à D ;

γ) indépendante de D.

4. L'écart angulaire θ, en radian, provoqué par une fente de largeur a sur un faisceau laser de longueur d'onde λ est donné par la relation :

a. $\theta = \lambda \,.\, a$; **b.** $\theta = \dfrac{\lambda}{a}$; **c.** $\theta = \dfrac{a}{\lambda}$.

5. L'écart angulaire θ provoqué par une fente de largeur $a = 0{,}10$ mm sur un faisceau laser de longueur d'onde $\lambda = 633$ nm est de :

a. $0{,}63 \times 10^{-10}$ rad ;

b. $6{,}3 \times 10^{-3}$ rad ;

c. 0,158 rad.

Étudier la propagation des ondes lumineuses

(§ 2 du cours)

5. Calculer une fréquence à partir d'une longueur d'onde

Une lampe à iode émet de nombreuses radiations. Les longueurs d'onde dans le vide de trois de ces radiations sont : 512 nm, 534 nm et 563 nm.

1. Cette lampe émet-elle une lumière monochromatique ou polychromatique ?

2. Calculer la fréquence de ces radiations.

Donnée :

célérité de la lumière dans le vide : $c = 3{,}00 \times 10^8$ m . s^{-1}.

7. Étudier la propagation de la lumière dans différents milieux

Compléter le tableau ci-après correspondant à la propagation, dans divers milieux matériels, d'une onde lumineuse dont la longueur d'onde, dans le vide, est 590 nm.

Milieu	vide	eau	diamant
Longueur d'onde (nm)	590		
Indice du milieu		1,33	
Célérité (m . s^{-1})			$1{,}24 \times 10^8$
Fréquence (Hz)			
Couleur	jaune		

8. Connaître les propriétés des ondes lumineuses

Choisir la bonne réponse parmi celles qui sont proposées.

1. Le spectre de la lumière visible est formé de radiations dont les longueurs d'onde dans le vide sont comprises entre :

a. 400 et 800 mm ; **b.** 400 et 800 μm ; **c.** 400 et 800 nm.

2. La radiation jaune émise par une lampe à vapeur de sodium a pour longueur d'onde dans le vide :

a. 589 μm ; **b.** 589 nm ; **c.** $5{,}89 \times 10^{-11}$ m.

3. La longueur d'onde λ dans le vide d'une radiation de fréquence ν est donnée par la relation :

a. $\lambda = c \,.\, \nu$; **b.** $\lambda = \dfrac{c}{\nu}$; **c.** $\lambda = \dfrac{\nu}{c}$.

4. Une onde lumineuse passe d'un milieu de propagation d'indice n_1 à un milieu d'indice n_2, supérieur à n_1.

a. La fréquence de cette onde :

α) augmente ; β) diminue ; γ) n'est pas modifiée.

b. La longueur d'onde de cette onde :

α) augmente ; β) diminue ; γ) n'est pas modifiée.

c. La célérité de cette onde :

α) augmente ; β) diminue ; γ) n'est pas modifiée.

Étudier la dispersion de la lumière

(§ 3 du cours)

10. Appliquer les lois de la réfraction

Choisir la bonne réponse parmi celles qui sont proposées.

1. L'indice de réfraction moyen de l'eau pour les radiations visibles est :

a. 0,13 ; **b.** 1,33 ; **c.** 13,3.

2. L'indice de réfraction n d'un milieu transparent est défini, par rapport à la célérité ϑ de la lumière dans ce milieu, par la relation :

a. $n = c \,.\, \vartheta$; **b.** $n = \dfrac{c}{\vartheta}$; **c.** $n = \dfrac{\vartheta}{c}$.

3. L'indice de réfraction d'un milieu transparent est :

a. toujours supérieur à 1 ; **b.** toujours inférieur à 1 ;

c. supérieur ou égal à 1.

4. L'indice de réfraction d'un milieu transparent :

a. a une unité ; **b.** n'a pas d'unité ; **c.** peut avoir une unité.

Exercices du chapitre Physique 3 : La lumière, modèle ondulatoire

5. L'indice de réfraction est très voisin de 1 dans le cas :

a. de l'eau ; **b.** du verre ; **c.** de l'air.

6. À la traversée de la surface de séparation entre deux milieux d'indice n_1 et n_2, un faisceau lumineux d'incidence i_1 se réfracte avec un angle de réfraction i_2. La loi de Descartes s'écrit :

a. $n_1 \cdot \sin i_1 = n_2 \cdot \sin i_2$;

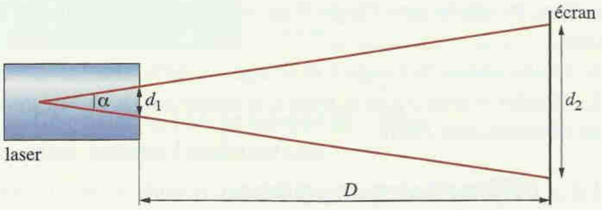
b. $n_2 \cdot \sin i_1 = n_1 \cdot \sin i_2$;

c. $n_1 \cdot \cos i_1 = n_2 \cdot \cos i_2$.

Utilisation des acquis

16. Le danger d'un faisceau laser

Un pointeur laser, utilisé par un conférencier, émet un faisceau lumineux de fréquence $\nu = 4{,}22 \times 10^{14}$ Hz et de puissance $\mathcal{P} = 2{,}0$ mW, par une ouverture circulaire de diamètre $d_1 = 2$ mm. Il produit une tache lumineuse de diamètre $d_2 = 10$ mm sur un écran situé à la distance $D = 10$ m de l'ouverture.



1. Calculer la longueur d'onde dans l'air de la lumière émise par le laser. Quelle est la couleur du faisceau ?

2. Calculer la valeur de l'angle α appelé divergence α du faisceau.

3. a. Quelle est l'aire A de la tache lumineuse obtenue sur l'écran ?

b. On admet que toute la puissance émise est transportée jusqu'à l'écran. Calculer la puissance lumineuse par unité de surface reçue par l'écran.

c. Le faisceau est dangereux pour l'œil humain si la puissance reçue par unité de surface est supérieure à 20 $\text{W} \cdot \text{m}^{-2}$. Conclure.

Donnée : $c = 3{,}00 \times 10^8 \text{ m} \cdot \text{s}^{-1}$.

17. Fréquence et longueur d'onde

Un laser Y.A.G. (Yttrium Aluminium Garnet) utilisé en médecine possède, dans le vide, une longueur d'onde $\lambda_0 = 1{,}06$ µm.

1. Cette onde lumineuse est-elle visible ? Dans quel domaine du spectre se situe-t-elle ?

2. Calculer sa fréquence.

3. Calculer la longueur d'onde λ_1 de ce laser dans un verre flint d'indice $n_1 = 1{,}58$.

4. Dans un verre crown, la longueur d'onde de ce laser est $\lambda_2 = 716$ nm. Calculer l'indice de ce verre.

20. Des irisations avec la lumière blanche

(voir l'activité préparatoire A)

On éclaire une fente de largeur $a = 0{,}20$ mm, avec une lumière blanche. La figure de diffraction obtenue est observée sur un écran situé à la distance $D = 2{,}5$ m de la fente.

1. Quelle est la composition de la lumière blanche ? Quelles en sont, dans le vide, les longueurs d'onde extrêmes ?

2. On place successivement sur le trajet de la lumière l'un des filtres présentés ci-dessous. Chaque filtre ne laisse passer qu'une longueur d'onde.

Filtre	1	2	3
Longueur d'onde dans le vide (nm)	450	590	750

a. Quelle est la couleur de la lumière qui traverse chaque filtre ?

b. Calculer, pour chaque filtre, la largeur de la tache centrale observée sur l'écran.

c. Représenter, en grandeur réelle, les taches centrales observées. On dessinera ces taches, les unes sous les autres, en alignant leurs centres.

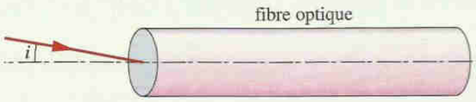
3. En ne tenant compte que des taches centrales, décrire la figure de diffraction observée en l'absence de filtre.

21. Une fibre optique

Un faisceau lumineux de longueur d'onde $\lambda_1 = 750$ nm se propage dans l'air et pénètre dans une fibre optique d'indice $n_2 = 1{,}50$, sous une incidence $i = 10{,}0°$.

L'indice de l'air sera pris égal à celui du vide : $n_1 = 1{,}00$.

La face d'entrée du faisceau est perpendiculaire à la fibre.



1. a. Quelle est la célérité ϑ_1 de la lumière dans l'air et la célérité ϑ_2 de la lumière dans la fibre ?

b. Quelle est la fréquence ν_1 de l'onde lumineuse dans l'air et la fréquence ν_2 dans la fibre optique ?

c. Quelle est la longueur d'onde λ_2 de l'onde lumineuse dans la fibre optique ?

2. a. Rappeler les lois de Descartes pour la réfraction.

b. Quelle est la valeur de l'angle de réfraction r dans la fibre ?

c. Schématiser le début de la propagation du faisceau dans la fibre. Sous quelle incidence i' rencontre-t-il la surface séparant la fibre de l'air ?

d. Quel est l'angle limite d'incidence i_l pour qu'un faisceau se propageant dans la fibre ne soit pas réfracté dans l'air ? SOS

e. Quelle sera alors la propagation du faisceau ?

22. Lumière émise par un laser

On dispose d'une diode laser S émettant un faisceau lumineux monochromatique de longueur d'onde $\lambda = 0{,}790$ µm. La lumière émise par la source S traverse une fente fine, verticale, de largeur $d = 0{,}10$ mm. Un phénomène dû à la nature ondulatoire de la lumière est observé sur un écran placé à une distance $D = 2{,}0$ m de la fente.

A. Caractéristiques ondulatoires de la lumière

1. Quelle est la couleur de la lumière émise par cette diode laser ?

2. Comment peut-on qualifier la lumière émise par un laser ?

3. Quel est le nom du phénomène cité au début de l'exercice ? Décrire qualitativement ce que l'on observe sur l'écran.

4. Toutes les autres grandeurs restant inchangées, comment est modifiée la figure observée sur l'écran si :

a. on diminue la largeur de la fente ?

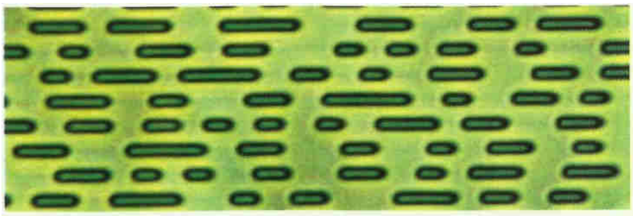
b. on diminue la longueur d'onde ?

Justifier les réponses.

B. Application à la lecture d'un CD

5. Dans un lecteur CD, on lit des informations gravées sur le disque sous forme de petites cuvettes réfléchissantes dont le diamètre limite le nombre d'informations. Actuellement, on éclaire le disque avec une diode laser de longueur d'onde $\lambda = 0{,}790$ µm.

Prochainement, on va commercialiser des lecteurs utilisant une diode laser émettant une longueur d'onde dans le bleu (lecteurs « blue-ray disc »).



Pistes d'un CD.

D'après la question **3.**, quel intérêt présente ce changement de longueur d'onde ? SOS

D'après le sujet de bac de Polynésie, juin 2005.

Physique 4 : Décroissance radioactive

Activités préparatoires

A. La découverte de la radioactivité

Le 26 février 1896, Henri Becquerel tente d'exciter la fluorescence de sels d'uranium en les exposant aux rayons du Soleil, dans l'espoir qu'ils impressionnent ensuite des plaques photographiques.
Le Soleil a du mal à percer en cette journée d'hiver. Dépité, il enferme les sels d'uranium et les plaques photographiques dans un tiroir.
Quelques jours plus tard, en sortant les plaques du tiroir, il constate qu'elles sont voilées comme si elles avaient été impressionnées par la lumière solaire.
Il en déduit que les sels d'uranium émettent un rayonnement invisible qui impressionne les plaques photographiques. Cette découverte, pour laquelle Pierre Curie propose en 1898 le nom de ***radioactivité***, ébranle le monde scientifique.

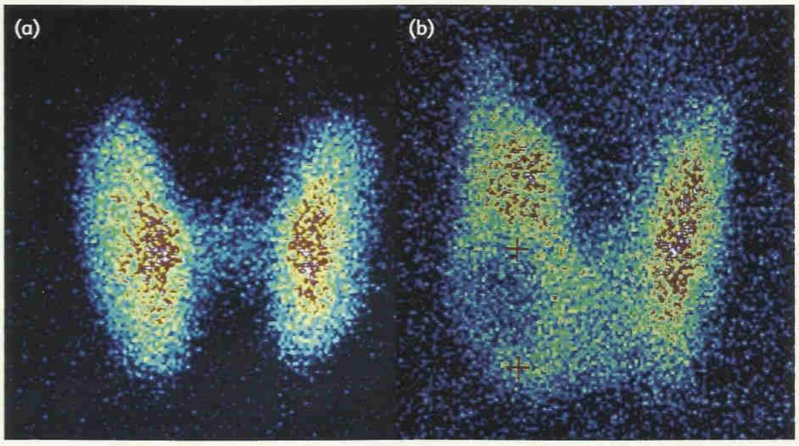
1. *Rechercher dans une encyclopédie la signification du mot fluorescence.*
2. *Pourquoi Henri Becquerel a-t-il déduit que les sels d'uranium émettaient un rayonnement invisible ?*
3. *Le phénomène de radioactivité a-t-il été découvert par hasard ou a-t-il été prévu par la théorie ?*

> Voir § 1 du cours p. 86, et exercice 26, p. 105

▲ *En 1903, Henri Becquerel partage le prix Nobel de Physique avec Pierre et Marie Curie pour ses travaux sur la radioactivité de l'uranium.*

B. Exploration clinique par marquage isotopique

La scintigraphie est une technique d'imagerie médicale « fonctionnelle » fondée sur le marquage isotopique.
Des éléments radioactifs (radioéléments) sont utilisés comme traceurs. Après injection au patient, ils participent au métabolisme de la même façon que les éléments naturels auxquels ils sont mélangés et se fixent sur l'organe étudié.
Leur présence est détectée par une caméra sensible aux rayonnements qu'ils émettent.
Parmi les radioéléments, on utilise l'iode 131, isotope de l'iode naturel 127.
On peut suivre son cheminement au cours de son assimilation et ainsi contrôler le fonctionnement de la glande thyroïde.



▲ *Une glande thyroïde normale (a) est caractérisée par une répartition homogène du traceur (iode 131). Les anomalies sont décelées par une répartition inhomogène (b).*

1. *Que signifient les nombres 131 et 127 ?*
2. *Rappeler la signification du mot isotope.*
3. *Pourquoi cette technique d'imagerie est-elle qualifiée de fonctionnelle ?*
4. *Citer d'autres techniques d'imagerie médicale.*

> Voir § 2.2 du cours p. 89, et exercice 14, p. 102

Qu'est-ce que la radioactivité ? Quelles sont ses applications ?

Physique 4 : Décroissance radioactive

La radioactivité, qui est un phénomène naturel, suscite des réactions très variées : enthousiasme pour ses nombreuses applications en médecine ou dans l'industrie par exemple, ou méfiance pour ses conséquences graves (cancers, ...).

Étudions ce phénomène.

1. Comment mettre en évidence la radioactivité ?

Une source radioactive est détectée par les « rayonnements » qu'elle émet.

Ces « rayonnements » pouvant être dangereux pour la santé, nous ne manipulerons pas de telles sources. Décrivons, dans l'*activité* 1, comment les spécialistes procèdent pour reconnaître qu'un matériau est radioactif.

Activité 1

Comment détecter les « rayonnements » ?

Dans les laboratoires spécialisés et dans l'industrie, on détecte les rayonnements avec un **compteur Geiger**.

Lorsqu'on place un tel compteur face à une source radioactive, il émet un signal sonore chaque fois qu'il reçoit un « rayonnement » issu de la source [**Doc. 1**].

Le détecteur émet des signaux sonores brefs, non périodiques, de manière irrégulière.

Cette émission est aléatoire, spontanée, indépendante de la température ou de la pression.

Une feuille de papier interposée entre une source de césium 137 et le détecteur ne modifie pas la réception. En revanche, une feuille d'aluminium diminue le rythme des signaux sonores, et ce, d'autant plus que son épaisseur est importante. Une plaque de plomb les supprime.

1. Que signifie le mot aléatoire ?

2. D'après la lecture du texte, comment pourrait-on se protéger d'une source radioactive ?

Doc. 1 *Le compteur Geiger permet de détecter les sources radioactives grâce au rayonnement émis.*

> Exploitation

Un matériau radioactif émet des « rayonnements » détectables par un compteur Geiger, par exemple.
Ces « rayonnements » sont capables de traverser certains matériaux.

Ces « rayonnements », capables de traverser des matériaux divers et par conséquent les tissus humains, peuvent provoquer des lésions irréversibles. La présence d'un corps radioactif est signalée par un logo [**Doc. 2**].

La radioactivité est pourtant un phénomène naturel : nous recevons, chaque jour, des « rayonnements » à faible dose, sans dommage. C'est à forte dose que le danger est grand.

Ce sont ces « rayonnements » émis par les sels d'uranium, radioactifs, qui impressionnèrent les plaques photographiques, lors de la découverte de Henri BECQUEREL (voir l'*activité préparatoire A*, page 85).

Quels sont ces « rayonnements » et comment sont-ils produits ?

> *Pour s'entraîner : Ex. 1*

ZONE CONTRÔLÉE
ACCÈS RÉGLEMENTÉ
610
600
640

Doc. 2 *La présence des déchets nucléaires, stockés dans les conteneurs en béton, est signalée par un logo.*

2. Quels sont les différents « rayonnements » émis ?

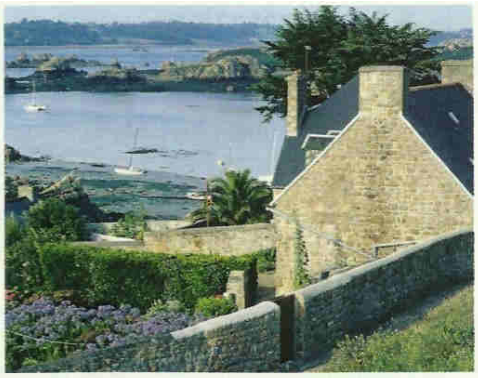
La radioactivité est un phénomène nucléaire : son origine se trouve dans les noyaux des atomes (voir les *prérequis*, page 11).

2.1 Stabilité et instabilité des noyaux

Certains noyaux gardent indéfiniment la même composition : ce sont des noyaux stables.

Pour d'autres, l'interaction forte qui contribue à leur stabilité n'est pas suffisante et ceux-ci se transforment spontanément en d'autres noyaux en émettant un « rayonnement » : ce sont des noyaux instables ou radioactifs **[Doc. 3]**.

Sur les 350 noyaux naturels connus, une soixantaine sont instables. Nous verrons, plus tard, que la quasi-totalité des noyaux artificiels, fabriqués dans les laboratoires, sont instables.



Doc. 3 *Ces roches granitiques contiennent une faible quantité d'uranium radioactif.*

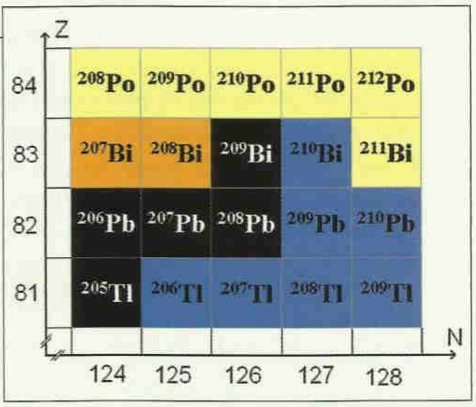
Activité 2

Quels sont les noyaux instables ?

Sur un diagramme (N, Z) **[Doc. 4 et 5]**, on repère un noyau $^{A}_{Z}X$ par une case : le nombre de neutrons, $N = A - Z$, est porté en abscisse et le nombre de protons Z en ordonnée.

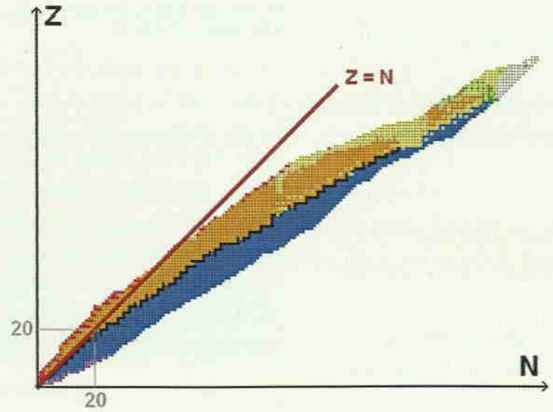
Observer les **documents 4 et 5**.

1. *Quelle particularité présente la composition des noyaux stables pour $Z < 20$?*
2. *Les noyaux $^{208}_{83}Bi$, $^{209}_{83}Bi$, $^{210}_{83}Bi$ et $^{211}_{83}Bi$ sont-ils stables ?*



Z \ N	124	125	126	127	128
84	^{208}Po	^{209}Po	^{210}Po	^{211}Po	^{212}Po
83	^{207}Bi	^{208}Bi	^{209}Bi	^{210}Bi	^{211}Bi
82	^{206}Pb	^{207}Pb	^{208}Pb	^{209}Pb	^{210}Pb
81	^{205}Tl	^{206}Tl	^{207}Tl	^{208}Tl	^{209}Tl

Doc. 5 *Une partie du diagramme (N, Z).*



Doc. 4 *Diagramme (N, Z) extrait du logiciel Nucleus®. Les noyaux stables sont représentés en noir. Les autres, en bleu, en jaune ou en orange, sont instables.*

> Observation

Sur le **document 4**, pour les faibles valeurs de Z ($Z < 20$), les noyaux stables se situent au voisinage de la droite $Z = N$: ils comportent autant de neutrons que de protons. C'est le cas de $^{4}_{2}He$, $^{12}_{6}C$, $^{16}_{8}O$, $^{14}_{7}N$, etc.

Les noyaux de bismuth présentés sur le **document 5** ont des valeurs de A différentes, ce sont des isotopes (voir les *prérequis*, page 11). Parmi ces isotopes, seul le nucléide ^{209}Bi est stable.

Noyaux isotopes

Deux noyaux isotopes, d'un même élément, possèdent le même nombre de protons, mais diffèrent par le nombre de neutrons.

Ainsi, les noyaux $^{12}_{6}C$, $^{13}_{6}C$ et $^{14}_{6}C$, qui correspondent à l'élément carbone, sont des isotopes.

> Interprétation

Le domaine du diagramme contenant les noyaux stables est appelé « vallée de la stabilité ».

Les noyaux situés hors de la vallée de la stabilité sont instables.

Un noyau instable (noyau père) peut se transformer spontanément en un noyau différent (noyau fils), avec émission de « rayonnement » : il est radioactif.

2.2 Les différents types de radioactivité

Examinons les différents types de radioactivité, liés aux « rayonnements » émis.

> La radioactivité β^-

Le noyau père ${}^{A}_{Z}X$, instable, possède **trop de neutrons** par rapport au nombre de protons **[Doc. 6]**.

L'un de ses neutrons se transforme alors en un proton avec émission d'un électron (1) :

$$n \rightarrow p^+ + e^-$$

Le noyau fils obtenu est celui d'un élément chimique différent, car il comporte un proton de plus que le noyau père. Au cours de cette transformation, le numéro atomique Z augmente d'une unité.

C'est le cas du ${}^{210}_{83}\mathrm{Bi}$ (situé dans une case bleue du ***document 5***) : ce nucléide est **émetteur β^-**, car il émet des électrons. Au cours de la transformation, on obtient du polonium ${}^{210}_{84}\mathrm{Po}$ ($Z = 84$).

La radioactivité β^- est une émission d'électrons par le noyau.

> La radioactivité β^+

Le noyau père ${}^{A}_{Z}X$, instable, possède **trop de protons** par rapport au nombre de neutrons **[Doc. 6]**.

L'un de ses protons se transforme alors en un neutron avec émission d'un **positon** noté **e^+**, antiparticule de l'électron, de même masse que celui-ci mais de charge opposée (1) :

$$p^+ \rightarrow n + e^+$$

Le noyau fils obtenu est celui d'un élément chimique différent, car il comporte un proton de moins que le noyau père. Au cours de cette transformation, le numéro atomique Z diminue d'une unité.

C'est le cas du ${}^{208}_{83}\mathrm{Bi}$ (situé dans une case orange du ***document 5***) : ce nucléide est **émetteur β^+**, car il émet des positons. Au cours de la transformation, on obtient du plomb ${}^{208}_{82}\mathrm{Pb}$ ($Z = 82$).

La radioactivité β^+ est une émission de positons par le noyau.

Elle concerne essentiellement les éléments artificiels.

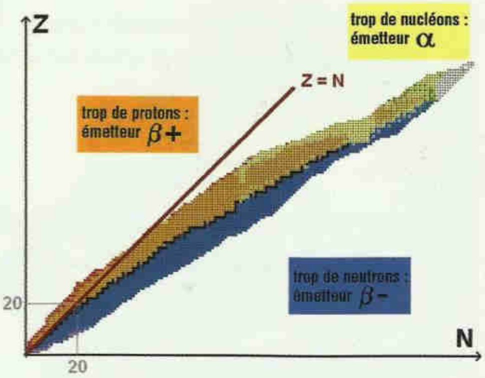
> La radioactivité α

Le noyau père ${}^{A}_{Z}X$ est très « massif ». Son instabilité est due à un excès de nucléons. Il se désintègre spontanément en émettant un noyau d'hélium ${}^{4}_{2}\mathrm{He}$ (ion He^{2+} ou particule α) ***[doc. 6 et 7]***.

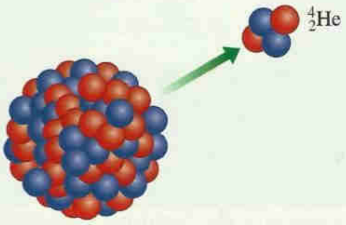
C'est le cas du ${}^{211}_{83}\mathrm{Bi}$ (situé dans une case jaune du ***document 5***) : ce nucléide est **émetteur α**, car il émet des particules α.

Le mot « nucléide » désigne l'ensemble des noyaux de même nombre de charge Z (ou numéro atomique) et de même nombre de masse A.

Un « radionucléide » est un nucléide radioactif.



Doc. 6 *Le diagramme (N, Z) représente les différents modes de désintégration. Le domaine en noir correspond à la « vallée de stabilité », celui en bleu à la radioactivité β^-, en orange à la radioactivité β^+, et en jaune à la radioactivité α.*



Doc. 7 *Une particule α est constituée de deux neutrons et de deux protons.*

(1) Les électrons ou les positons sont émis avec des vitesses très grandes, de l'ordre de 280 000 km . s^{-1}. Ils sont cependant arrêtés par une feuille d'aluminium de quelques millimètres d'épaisseur et ne peuvent parcourir que quelques mètres dans l'air.

La radioactivité α est l'émission de particules α par le noyau.

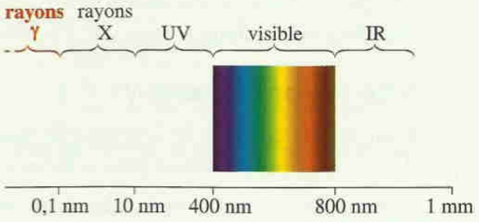
Les particules α sont émises avec une vitesse de l'ordre de 20 000 km . s^{-1}. Une simple feuille de papier permet de les arrêter.

> Le rayonnement γ

Lors de la désintégration d'un noyau radioactif, le noyau fils est généralement obtenu dans un état « excité » : il possède un surplus d'énergie interne. Il se désexcite en évacuant ce surplus d'énergie sous la forme d'une onde électromagnétique, appelée **rayonnement γ**. Ce rayonnement (de même type que la lumière) possède une très courte longueur d'onde (de l'ordre de 10^{-4} nm) *[doc. 8]*.

Il est invisible et surtout très énergétique, donc très dangereux. Une grande épaisseur de béton ou de plomb est nécessaire pour se protéger de ces rayons.

Notons que le terme « rayonnement » associé à β^+, β^- ou α est impropre, car il y a émission de particules. C'est pour cette raison que « rayonnement » a été écrit entre guillemets.



Doc. 8 *Le rayonnement γ est une onde*

Un noyau radioactif est un noyau instable qui se désintègre spontanément en donnant un noyau différent et en émettant des particules β^-, β^+ ou α et souvent, simultanément, un rayonnement γ.

Les radionucléides connaissent une application importante dans le domaine médical (voir l'*activité préparatoire B*, page 85). On les utilise comme traceur et pour détruire des cellules cancéreuses. L'industrie les utilise aussi comme traceur (pétrochimie...) ou comme source de rayonnement γ (gammagraphie *[doc. 9]*).

2.3 Équation d'une réaction nucléaire

> Une désintégration nucléaire obéit aux deux lois suivantes :

- **Loi de conservation du nombre de charge :**
La somme des nombres de charge du noyau fils et de la particule émise est égale au nombre de charge du noyau père désintégré.

- **Loi de conservation du nombre de nucléons :**
La somme des nombres de nucléons du noyau fils et de la particule émise est égale au nombre de nucléons du noyau père désintégré.

Écrivons l'équation de la réaction nucléaire correspondant aux différentes radioactivités.

- **La radioactivité β^- :** $^{A}_{Z}X \rightarrow {}^{A}_{Z+1}Y + {}^{0}_{-1}e$

Exemple : $^{210}_{83}Bi \rightarrow {}^{210}_{84}Po + {}^{0}_{-1}e$

La notation ${}^{0}_{-1}e$ est relative à l'électron.

Conservation du nombre de nucléons : 210 = 210 + 0.

Conservation du nombre de charge : 83 = 84 – 1.

- **La radioactivité β^+ :** $^{A}_{Z}X \rightarrow {}^{A}_{Z-1}Y + {}^{0}_{1}e$

Exemple : $^{208}_{83}Bi \rightarrow {}^{208}_{82}Pb + {}^{0}_{1}e$

Conservation du nombre de nucléons : 208 = 208 + 0.

Conservation du nombre de charge : 83 = 82 + 1.

Doc. 9 *Gammagraphie de la statue de la déesse Aphrodite, exposée au musée du Louvre.*
On observe les consolidations intérieures de cette statue de marbre (inserts métalliques)
Une gammagraphie consiste à réaliser un cliché radiographique en utilisant les rayons γ émis par un échantillon radioactif.

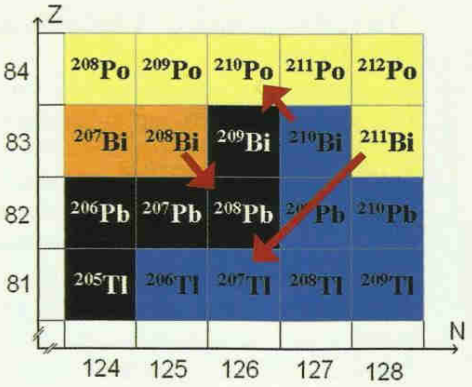
- **La radioactivité α :** $^{A}_{Z}X \rightarrow \, ^{A-4}_{Z-2}Y + \, ^{4}_{2}He$

Exemple : $^{211}_{83}Bi \rightarrow \, ^{207}_{81}Tl + \, ^{4}_{2}He$

Conservation du nombre de nucléons : 211 = 207 + 4.

Conservation du nombre de charge : 83 = 81 + 2.

On peut résumer les transformations subies par les isotopes du bismuth instables sur le diagramme (N, Z) [doc. 10].



Doc. 10 *Les flèches indiquent les transformations subies par les noyaux isotopes du bismuth qui sont instables.*

> Le rayonnement γ

Pour rendre compte de l'éventuelle émission d'un rayonnement γ, l'équation d'une réaction nucléaire peut s'écrire en deux temps :

– production d'un noyau fils excité, repéré par un astérisque :

$$^{60}_{27}Co \rightarrow \, ^{60}_{28}Ni^{*} + \, ^{0}_{-1}e \qquad \text{(radioactivité } \beta^{-}\text{)}$$

– désexcitation du noyau fils avec production d'un rayonnement γ :

$$^{60}_{28}Ni^{*} \rightarrow \, ^{60}_{28}Ni + \gamma$$

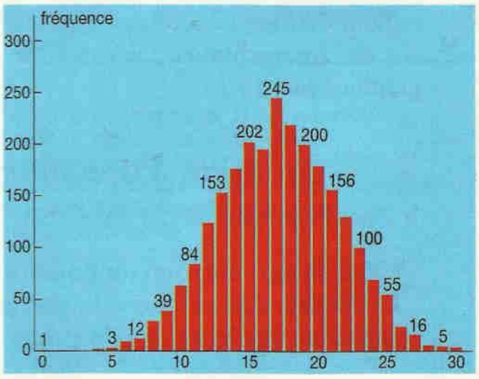
Ce mode d'écriture peut être adopté pour toutes les réactions nucléaires avec émission de rayonnement γ.

> *Pour s'entraîner : Ex. 4 et 7*

3. Comment évolue la radioactivité au cours du temps ?

3.1 Caractère aléatoire d'une désintégration radioactive

On a mesuré le nombre de désintégrations n d'une source radioactive (par exemple, le césium 137) pendant une durée Δt fixée. En répétant la mesure, on obtient des nombres n différents, sans relation apparente, semblant échapper à toute possibilité de prévision : la désintégration radioactive d'une population de noyaux instables a un caractère aléatoire [doc. 11].



Doc. 11 *Cet histogramme en bâtons représente les nombres de désintégrations par unité de temps de comptage. Par exemple, on a mesuré, pour une même durée, 202 fois 15 désintégrations par seconde.*

Une série (d'un nombre suffisant) de mesures, correspondant à la même durée Δt, donne une valeur moyenne $\overline{n}$ du nombre de désintégrations (1). À l'instant t, la source radioactive comporte N noyaux non désintégrés ; à l'instant $t + \Delta t$, elle en contient $N - \overline{n}$.

N est une fonction du temps t ; elle est notée $N(t)$.

La variation du nombre de noyaux radioactifs de la source est donc :

$$N(t + \Delta t) - N(t) = \Delta N = -\overline{n}.$$

Cette valeur est négative, car le nombre de noyaux radioactifs diminue au cours du temps.

3.2 Caractéristiques d'une source radioactive

Une source radioactive, constituée des noyaux radioactifs $^{A}_{Z}X$, contient N noyaux à la date t. Étudions le nombre moyen de désintégrations par seconde.

(1) Méthode de calcul de la valeur moyenne $\overline{n}$

On a compté p_i fois le nombre de désintégrations n_i.

Dans l'exemple du ***document 11***, $p_i = 202$ et $n_i = 15$.

On montre, en mathématiques, que :

$$\bar{n} = \frac{\Sigma \, p_i \cdot n_i}{\Sigma \, p_i}$$

> L'activité d'une source

L'activité A d'une source est le nombre moyen de désintégrations qu'elle produit par seconde :

$$A = \frac{\bar{n}}{\Delta t} = -\frac{\Delta N}{\Delta t}$$

avec A exprimé en becquerel (Bq) et t en seconde (s).

Le tableau du ***document 12*** donne l'activité ***[doc. 13]*** de quelques corps.

> La constante radioactive

Le nombre de désintégrations, pour une durée donnée, est proportionnel au nombre N de noyaux encore présents.
Il en est donc de même de l'activité A :

$$A = \lambda \, . \, N$$

λ est la constante de radioactivité, caractéristique du radionucléide considéré. Elle s'exprime en s^{-1}.

> La demi-vie

La demi-vie, notée $t_{1/2}$, est la durée au bout de laquelle l'activité d'une source est divisée par deux.

La demi-vie est caractéristique du nucléide radioactif considéré ***[doc. 14]***.

3.3 Évolution du nombre de noyaux radioactifs au cours du temps

> Loi de décroissance radioactive

Pour de petits intervalles, l'activité d'un échantillon s'écrit :

$$A = \lim_{\Delta t \to 0} \left(\frac{-\Delta N}{\Delta t} \right) = -\frac{\mathrm{d}N}{\mathrm{d}t}$$

Sachant que : $A = \lambda \, . \, N$,

on peut écrire : $$-\frac{\mathrm{d}N}{\mathrm{d}t} = \lambda \, . \, N.$$

Comme le nombre de noyaux dépend du temps :

$$-\frac{\mathrm{d}N(t)}{\mathrm{d}t} = \lambda \, . \, N(t).$$

La fonction $N(t)$, proportionnelle à sa dérivée $\frac{\mathrm{d}N(t)}{\mathrm{d}t}$, est une fonction exponentielle :

$$N(t) = N_0 \, . \, \mathrm{e}^{-\lambda \, . \, t},$$

avec N_0 le nombre de noyaux radioactifs à l'instant $t = 0$.
N décroît exponentiellement au cours du temps.

La relation $N(t) = N_0 \, . \, \mathrm{e}^{-\lambda \, . \, t}$ exprime la loi de décroissance radioactive.

Source	Activité (en Bq)
corps humain	8 000
1 L d'eau minérale	10
1 L de lait	80
1 kg de granite	1 000
1 g de plutonium	2×10^9

Doc. 12 *Activité de quelques sources radioactives.*

1 Bq = 1 désintégration par seconde.

Doc. 13 *Marie Curie (1867-1934), prix Nobel de Physique en 1903 et en 1911. Le nom de cette physicienne française, d'origine polonaise, reste attaché à la découverte de la radioactivité et a donné lieu à une unité d'activité : le curie, noté Ci. 1 Ci = $3,7 \times 10^{10}$ Bq.*

Radionucléide	Demi-vie
$^{238}\mathrm{U}$	$4,5 \times 10^9$ ans
$^{14}\mathrm{C}$	5 570 ans
$^{131}\mathrm{I}$	8,1 jours

Doc. 14 *Demi-vies de quelques radionucléides.*

> Représentation graphique de la loi

Le ***document 15*** représente l'évolution du nombre de noyaux $N(t)$ radioactifs au cours du temps.

Pour un noyau donné, on peut déterminer deux durées particulières (voir les *difficultés du chapitre*, page 98) : la constante de temps τ et la demi-vie $t_{1/2}$.

- Appliquons la formule $N(t) = N_0 \cdot e^{-\lambda \cdot t}$.

La durée $\tau = \dfrac{1}{\lambda}$ est appelée constante de temps. Elle est telle que :

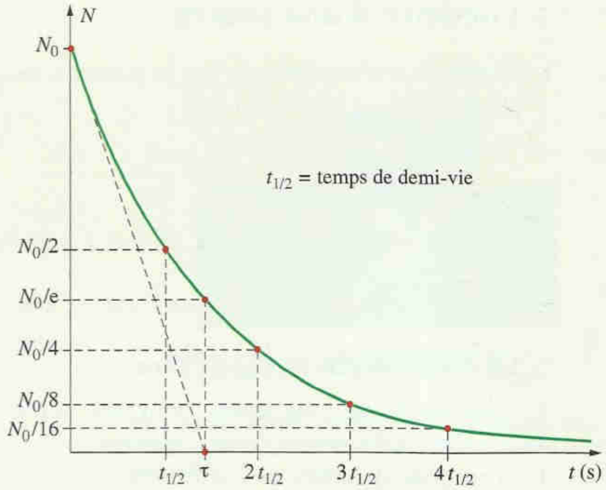
$$N(\tau) = N_0 \cdot e^{-\lambda \cdot \tau} = N_0 \cdot e^{-1} = \frac{N_0}{e}.$$

Cette durée est le temps caractéristique de la désintégration ;

- **La demi-vie $t_{1/2}$** est telle que :

$$N(t_{1/2}) = \frac{N_0}{2}, \text{ soit } \frac{1}{2} = \exp(-\lambda \cdot t_{1/2}).$$

Il vient donc : $\lambda \cdot t_{1/2} = \ln 2$. Soit : $\boldsymbol{t_{1/2} = \dfrac{\ln 2}{\lambda} = \ln 2 \cdot \tau}$.



Doc. 15 *Loi de décroissance de N(t).*
La tangente à la courbe de décroissance à l'instant t = 0 coupe l'axe des abscisses au point $t = \tau = \frac{1}{\lambda}$.

Calculons le nombre de noyaux radioactifs encore présents au bout d'une durée de $5\,\tau = \dfrac{5}{\lambda}$.

$$N(5\tau) = N_0 \cdot e^{-\lambda\left(\frac{5}{\lambda}\right)} = N_0 \cdot e^{-5}\ ;\ N(5\tau) \approx \frac{N_0}{100}.$$

Ainsi, 99 % des noyaux présents à $t = 0$ sont désintégrés.

> Paramètres dont dépend l'activité

$$A(t) = -\frac{dN(t)}{dt} = \lambda \cdot N(t) = \lambda \cdot N_0 \cdot e^{-\lambda \cdot t}$$

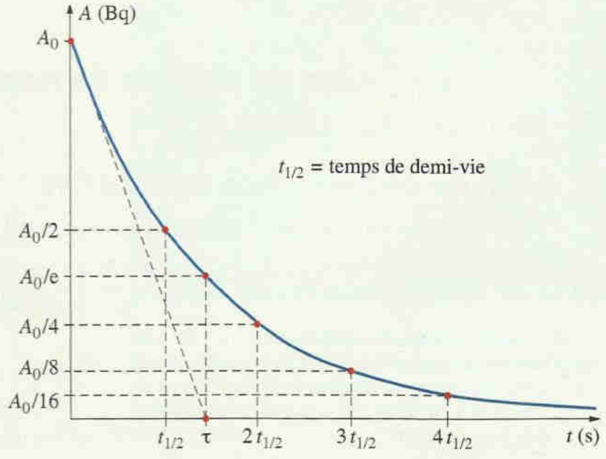
Soit A_0, l'activité initiale de l'échantillon (à l'instant $t = 0$) ; posons $A_0 = \lambda \cdot N_0$; alors :

$$\boldsymbol{A(t) = A_0 \cdot e^{-\lambda \cdot t}}.$$

L'activité d'un échantillon décroit exponentiellement avec le temps [***doc. 16***].

Comme $A(t) = \lambda \cdot N(t)$ et $\lambda = \dfrac{\ln 2}{t_{1/2}}$, l'activité d'un échantillon à l'instant t est proportionnelle au nombre $N(t)$ de noyaux radioactifs contenus dans l'échantillon et à l'inverse de la demi-vie $t_{1/2}$.

Conséquence : de deux échantillons différents ayant le même nombre initial de noyaux radioactifs, celui qui a la demi-vie la plus courte présente la plus grande activité.



Doc. 16 *Loi de décroissance de l'activité.*

Exercice d'entraînement 1

La demi-vie de l'iode 131 utilisé en médecine est de 8,1 jours. Quelle est l'activité de 1,0 g de ce radionucléide dont la masse molaire est égale à 131 g . mol⁻¹ ?

L'activité est donnée par la relation :

$A = \lambda \cdot N$, avec $\lambda = \dfrac{\ln 2}{t_{1/2}}$.

Le nombre de noyaux contenus dans 1,0 g d'iode 131 est :

$$N = \frac{1{,}0}{131} \times 6{,}02 \times 10^{23} = 4{,}5 \times 10^{21}.$$

La demi-vie vaut :

$$t_{1/2} = 8{,}1 \times 24 \times 3\,600 \text{ s}\ ;$$

donc : $\lambda = \dfrac{\ln 2}{t_{1/2}} = 9{,}90 \times 10^{-7}\ \text{s}^{-1}$.

Numériquement, on trouve $A = 4{,}6 \times 10^{15}$ Bq.

> ***Pour s'entraîner : Ex. 10 et 11***

4. Comment dater un événement grâce à la radioactivité ?

4.1 Désintégration du carbone 14

Les organismes vivants (végétaux, animaux) échangent à chaque instant du carbone avec l'atmosphère (respiration, photosynthèse), ainsi qu'avec des composés organiques (nutrition).

L'élément carbone comporte principalement deux isotopes : le carbone 12 stable, et, en très petite proportion, le carbone 14 radioactif, émetteur β^-. La valeur de la demi-vie de ce dernier, 5 570 ans, a été déterminée en 1951 par Willard Libby (inventeur de la méthode de datation au carbone 14 et prix Nobel en 1960).

Le carbone 14 est produit en permanence dans la haute atmosphère par des réactions entre des noyaux d'azote et des neutrons cosmiques **[doc. 17]**.

Tant que l'organisme est vivant, les échanges avec le milieu extérieur maintiennent constante sa teneur en carbone 14, égale à celle de l'atmosphère.

Lorsque l'organisme meurt, le carbone 14 n'est plus renouvelé. Il se désintègre alors selon la loi de décroissance radioactive **[doc. 18]** :

$$A(t) = A_0 \cdot e^{-\lambda \cdot t}, \quad \text{avec } \lambda = \frac{\ln 2}{t_{1/2}}.$$

$$^{14}_{7}\text{N} + {}^{1}_{0}\text{n} \rightarrow {}^{14}_{6}\text{C} + {}^{1}_{1}\text{H}$$

Doc. 17 *Équation de la réaction de formation du carbone 14 dans la haute atmosphère.*

$$^{14}_{6}\text{C} \rightarrow {}^{14}_{7}\text{N} + {}^{0}_{-1}\text{e}$$

Doc. 18 *Équation de la réaction de désintégration du carbone 14.*

4.2 Comment dater un échantillon animal ou végétal ?

Pour dater un échantillon archéologique, il faut :

– mesurer l'activité $A(t)$ d'une masse connue de cet échantillon (par exemple, 1 g) ;

– mesurer l'activité A_0 de la même masse d'un échantillon actuel du même matériau.

Dans l'hypothèse où la radioactivité naturelle est restée constante au cours des 40 000 dernières années, l'âge t de l'échantillon est donné par :

$$A(t) = A_0 \cdot e^{-\lambda \cdot t}, \text{ soit } t = -\frac{1}{\lambda} \cdot \ln\frac{A(t)}{A_0} = -\frac{t_{1/2}}{\ln 2} \cdot \ln\frac{A(t)}{A_0}.$$

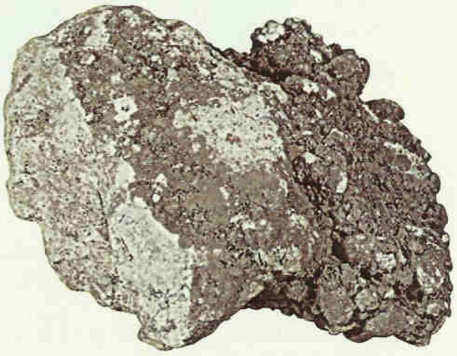
Compte tenu de la demi-vie du carbone 14 qui est de 5 570 ans, cette méthode ne permet pas de dater des échantillons de plus de 40 000 ans, car l'activité $A(t)$ du carbone 14 est alors trop faible.

Il existe d'autres méthodes de datation mettant en jeu des nucléides ayant des demi-vies beaucoup plus grandes **[doc. 19]** et permettant donc de dater des échantillons plus anciens, telles les roches **[doc. 20]**.

> Pour s'entraîner : Ex. 13

Méthode	Validité
carbone 14	40 000 ans
potassium-argon	milliard d'années
rubidium-strontium	milliard d'années
uranium-plomb	milliard d'années

Doc. 19 *Les différentes méthodes de datation et leurs domaines de validité.*



Doc. 20 *Cette météorite lunaire a été datée par radioactivité à 3,97 milliards d'années.*

Exercice d'entraînement 2

L'activité $A(t)$ d'un gramme de charbon ancien, trouvé dans un foyer préhistorique, est $4{,}0 \times 10^{-2}$ Bq. L'activité A_0 d'un gramme de charbon récent est 0,23 Bq.

Quel est l'âge du foyer préhistorique ?

Donnée : $t_{1/2} = 5\,570$ ans.

L'âge du morceau de charbon et donc celui du foyer est :

$$t = -\frac{t_{1/2}}{\ln 2} \cdot \ln\frac{A(t)}{A_0}.$$

Numériquement $t = -\dfrac{5\,570}{\ln 2} \cdot \ln\left(\dfrac{4 \times 10^{-2}}{0{,}23}\right) \approx 14\,000$ ans.

Exercices du chapitre Physique 4 : Décroissance radioactive

Applications directes

Identifier la radioactivité

(§ 1 du cours)

1. Détecter un matériau radioactif

1. Comment détecter un matériau radioactif ?

2. Les rayonnements sont-ils émis de manière régulière?

3. La température a-t-elle une influence sur l'émission?

Connaître les différents rayonnements et leur origine

(§ 2 du cours)

2. Connaître la composition d'un noyau

1. Quelle est la signification du symbole ${}^{A}_{Z}X$?

2. Écrire le symbole d'un isotope du nucléide précédent.

3. Que se passe-t-il si ce noyau est radioactif?

3. Différencier des noyaux

Soit deux noyaux : l'iode ${}^{125}_{53}I$ et l'antimoine ${}^{125}_{51}Sb$.

Quelles sont les affirmations exactes?

a. Les deux noyaux ont le même nombre de protons.

b. Les deux noyaux ont le même nombre de nucléons.

c. Les deux noyaux ont le même nombre de neutrons.

d. Les deux noyaux sont isotopes.

4. Savoir exploiter le diagramme (*N*, *Z*)

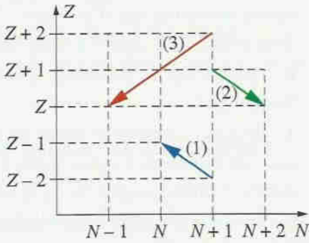
1. Dans le diagramme (*N*, *Z*), où se situent les noyaux stables pour $Z < 20$?

2. Que peut-il se passer si le noyau est trop riche en protons?

3. Que peut-il se passer si le noyau est trop riche en neutrons?

5. Reconnaître les types de radioactivité sur le diagramme (*N*, *Z*)

Indiquer, en le justifiant, les types de radioactivité associés au diagramme (*N*, *Z*) ci-contre.



6. Connaître les lois de désintégration

1. Énoncer les lois qui régissent une désintégration nucléaire spontanée.

2. On considère la réaction : ${}^{12}_{7}N \rightarrow {}^{12}_{6}C + {}^{A}_{Z}X$

a. Quelle est la nature de la particule X émise?

b. Quel est le type de radioactivité de ${}^{12}_{7}N$?

c. Que se passe-t-il si le noyau de carbone est obtenu dans un état excité?

7. Compléter des équations de réaction de désintégration

En utilisant une classification périodique, compléter les équations des réactions ci-dessous qui sont de type α ou β^- ou β^+.

1. ${}^{217}_{88}Ra \rightarrow ... + {}^{4}_{2}He$

2. ${}^{103}_{42}Mo \rightarrow ... + {}^{0}_{-1}e$

3. ${}^{174}_{73}Ta \rightarrow {}^{174}_{72}Hf + ...$

4. ${}^{174}_{72}Hf \rightarrow ... + {}^{4}_{2}He$

5. ${}^{213}_{84}Po \rightarrow {}^{209}_{82}Pb + ...$

6. ${}^{209}_{82}Pb \rightarrow {}^{209}_{83}Bi + ...$

8. Étudier la désintégration du noyau de palladium

(voir l'exercice résolu 1)

Le palladium ${}^{107}_{46}Pd$ est émetteur β^-.

1. Quelle est la particule émise?

2. Écrire l'équation de désintégration du palladium 107.

3. Le noyau de palladium 107 est-il un noyau radioactif possédant un excès de protons? Justifier.

4. Où est situé le noyau de palladium 107, par rapport à la vallée de stabilité, dans un diagramme (*N*, *Z*)?

9. Étudier la radioactivité de l'or

Le noyau ${}^{197}_{79}Au$ est le seul isotope stable de l'or.

1. Donner la composition de ce noyau.

2. Les noyaux ${}^{194}_{79}Au$ et ${}^{198}_{79}Au$ sont radioactifs, l'un de type β^- et l'autre de type β^+.

a. Attribuer à chaque noyau un type de radioactivité. Justifier.

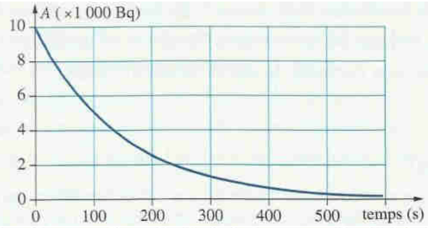
b. Écrire dans chaque cas l'équation de la désintégration.

Connaître et exploiter la loi de décroissance radioactive

(§ 3 du cours)

10. Exploiter la courbe de décroissance radioactive

On se propose, à partir du graphe ci-dessous, d'établir la loi de décroissance d'un radionucléide.



1. Rappeler l'expression de la loi donnant l'activité d'un radionucléide en fonction du temps.

2. Graphiquement, déterminer l'activité initiale et la demi-vie $t_{1/2}$.

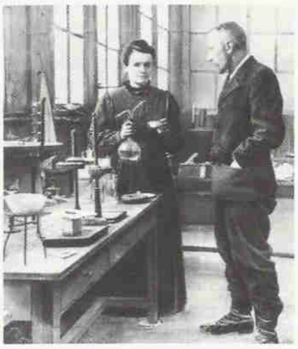
3. Calculer la constante radioactive λ en précisant son unité.

4. Graphiquement, déterminer la constante de temps τ.

5. Quelle est la relation entre τ et λ? Est-elle vérifiée dans ce cas?

11. Utiliser la loi de décroissance

Le polonium 210 est radioactif de type α, sa demi-vie est de 138 jours.



Marie et Pierre CURIE ont découvert le polonium en 1898.

1. Déterminer sa constante radioactive λ.

2. La valeur de l'activité A_0 d'un échantillon à la date $t = 0$ est $7{,}4 \times 10^{10}$ Bq.

a. Quel est, à cette date, le nombre de désintégrations par seconde?

b. Calculer le nombre moyen de noyaux radioactifs non désintégrés à cette date.

c. Calculer la masse de polonium 210 contenue dans cet échantillon.

3. a. Écrire l'expression de l'activité en fonction du temps.

b. Au bout de quelle durée l'activité est-elle divisée par 2? par 4? par 8?

4. Une mesure d'activité dure $\Delta t = 20$ s.

a. Calculer le rapport $\dfrac{A(t)}{A(t+\Delta t)}$.

b. Peut-on considérer que l'activité reste quasiment constante sur toute la durée Δt d'une mesure?

Données : $M(\text{Po}) = 210\ \text{g . mol}^{-1}$; $N_A = 6{,}02 \times 10^{23}\ \text{mol}^{-1}$.

12. Exploiter la décroissance radioactive dans le domaine de l'imagerie médicale

(voir l'exercice résolu 2)

Le technétium 99 est utilisé en imagerie médicale. Sa demi-vie est de 6,01 heures.

Un échantillon de sérum contenant ce nucléide radioactif est préparé avec une activité initiale $A_0 = 500$ MBq.

1. a. Rappeler les lois de décroissance de l'activité $A(t)$ et du nombre de noyaux $N(t)$.

b. Quelle est la relation entre $A(t)$ et $N(t)$?

c. Calculer la constante radioactive λ du technétium 99 et le nombre initial N_0 de noyaux de technétium 99 de cet échantillon.

Exercices du chapitre Physique 4 : Décroissance radioactive

2. a. Quelle sera l'activité de cet échantillon après :

- 1 heure ?
- 1 jour ?
- 1 semaine ?

b. Au bout de quelle durée l'activité de cet échantillon sera-t-elle de 150 MBq ?

13. Effectuer une datation au carbone 14

On étudie l'activité $A(t)$ d'un radionucléide en fonction de sa demi-vie.

1. $A(t)$ est l'activité du radionucléide à la date t.

A_0 est l'activité du radionucléide à la date $t = 0$. Compléter le tableau ci-après.

Date ($t_{1/2}$)	0	$t_{1/2}$	$2\,t_{1/2}$	$3\,t_{1/2}$	$4\,t_{1/2}$
Activité (Bq)	A_0				
$\dfrac{A(t)}{A_0}$					

2. Sur papier millimétré, en choisissant une échelle adaptée, construire la courbe de décroissance radioactive du radionucléide.

On portera :

- en ordonnée, le rapport $\dfrac{A(t)}{A_0}$;
- en abscisse, les dates $t_{1/2}$, $2\,t_{1/2}$, $3\,t_{1/2}$ et $4\,t_{1/2}$.

3. Des fragments d'os et de charbon de bois d'un foyer ont été prélevés sur un site préhistorique. On souhaite connaître leur âge par datation au carbone 14 dont la demi-vie est 5 570 ans. On a mesuré l'activité $A(t)$ d'un fragment d'os, ainsi que l'activité A_0 d'un fragment identique d'os actuel.

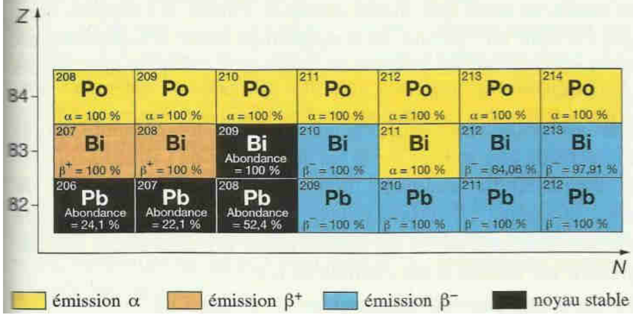
On a calculé le rapport $\dfrac{A(t)}{A_0} = 0{,}100$. Déterminer graphiquement l'âge du site préhistorique.

Utilisation des acquis

15. Le polonium 214 et ses fils

1. À partir de l'extrait suivant du diagramme (N, Z), écrire l'équation de désintégration du polonium 214 en précisant les lois de conservation utilisées.

2. Écrire toutes les équations des désintégrations successives jusqu'au noyau stable.



16. Décroissance de l'activité

L'iode $^{131}_{53}\text{I}$ est radioactif de type β^-, sa demi-vie est $t_{1/2} = 8{,}0$ jours.

1. a. Écrire l'équation de la désintégration de $^{131}_{53}\text{I}$ en précisant les lois utilisées.

b. On considère les isotopes $^{127}_{53}\text{I}$ et $^{135}_{53}\text{I}$. Un seul est stable, lequel ? Justifier.

2. On considère un échantillon de $^{131}_{53}\text{I}$ dont l'activité initiale est $A_0 = 3{,}2 \times 10^7$ Bq.

a. Calculer l'activité de cet échantillon aux dates $t_1 = 8{,}0$ jours, $t_2 = 16{,}0$ jours, $t_3 = 24{,}0$ jours et $t_4 = 32{,}0$ jours.

b. Représenter l'évolution de l'activité en fonction du temps.

c. À quelle date l'activité de cet échantillon sera-t-elle de 10×10^6 Bq ?

18. Du césium au lycée

Le laboratoire d'un lycée possède une source contenant du césium 137 (^{137}Cs). L'activité initiale de cette source est $A = 1{,}5 \times 10^5$ Bq. Le césium 137 est radioactif de type β^-, sa demi-vie est de 30,2 ans.

1. Écrire l'équation de la désintégration du césium 137. Utiliser une classification périodique des éléments.

2. a. Calculer la constante radioactive du césium 137.

b. Calculer la masse de césium 137 dans cette source.

3. a. Écrire la loi donnant l'activité de cette source en fonction du temps.

b. En déduire l'activité de cette source un an plus tard.

c. Que peut-on en conclure sur l'activité de cette source durant une séance de travaux pratiques de deux heures ? SOS

d. Cette source n'est plus utilisable lorsque son activité devient inférieure à $0{,}3 \times 10^5$ Bq. Déterminer la durée pendant laquelle elle est encore utilisable.

Données : masse molaire atomique du césium 137 : 136,9 g . mol⁻¹.
$N_A = 6{,}022 \times 10^{23}$ mol⁻¹.

21. Datation des grottes de Lascaux

Le carbone 14 est un noyau radioactif émetteur β^-, de demi-vie 5 570 ans. Le carbone 12 est un noyau stable. Les proportions de ces deux noyaux sont les mêmes dans un organisme vivant et dans l'atmosphère. À la mort de l'organisme, les échanges gazeux cessent, le carbone 14 n'est plus renouvelé, sa radioactivité décroît.

On émet l'hypothèse que la radioactivité naturelle est restée constante au moins au cours des 40 000 dernières années. On suppose donc que l'activité du carbone 14 d'organismes vivant actuellement est identique à celle des mêmes organismes il y a quelques milliers d'années.

C'est en 1950 que fut effectuée une des premières datations sur les charbons de bois trouvés sur le sol de la grotte de Lascaux située en Dordogne. Sur un échantillon de quelques grammes de charbon de bois, on mesura 1,7 désintégrations par minute et par gramme de matière, alors que, sur un même bois vivant, on mesure 13,6 désintégrations par minute et par gramme de bois.

1. Écrire l'équation de désintégration du carbone 14.

2. Calculer l'activité en becquerel d'un gramme de charbon de bois et celle d'un gramme de bois vivant.

3. Dans la loi de décroissance radioactive, $A(t) = A_0 \,.\, e^{-\lambda \cdot t}$, indiquer la signification de chacun des termes, ainsi que leur unité.

4. Calculer l'âge du charbon de bois.

5. Le carbone 14 est utilisé pour contrôler l'origine d'une espèce chimique employée, par exemple dans des adjuvants alimentaires ou des parfums. Cette espèce chimique peut être d'origine naturelle. Elle peut aussi être d'origine synthétique en étant produite à partir du pétrole. On rappelle que le pétrole est le résultat de la décomposition de micro-organismes et de végétaux. Cette décomposition s'est déroulée sur des dizaines, voire des centaines de millions d'années.

a. Calculer la valeur de 5 fois la constante de temps τ du carbone 14 et la comparer aux millions d'années nécessaires à la formation du pétrole.

b. Quelle est l'activité d'une source radioactive en carbone 14 au bout d'une durée de $5\,\tau$ en fonction de A_0 ?

c. Que peut-on dire de la radioactivité due au carbone 14 d'un produit d'origine pétrochimique et celle d'un produit d'origine naturelle ?

d. Proposer une méthode pour contrôler l'origine d'un produit chimique.

22. Dater une eau grâce au chlore

Pour dater des eaux comme celles de nappes souterraines, on peut utiliser le chlore 36 qui est radioactif de type β^- avec une constante radioactive $\lambda = 2{,}30 \times 10^{-6}$ an⁻¹ ou le silicium 32 dont la demi-vie est de 132 ans. Les eaux de surface ont une teneur en chlore 36 constante.

Des études sur un forage de la région parisienne ont montré que l'eau de la nappe souterraine ne contenait plus que 39 % de la quantité de chlore 36 mesurée dans les eaux de surface.

1. Écrire l'équation de la désintégration du chlore 36 et calculer sa demi-vie.

2. Calculer l'âge de la nappe souterraine.

3. Pourquoi n'a-t-on pas utilisé le silicium 32 pour cette étude ?

Physique 5 : Noyaux, masse et énergie

Activités préparatoires

A. L'équivalence masse-énergie

Max Wulfart
1921.

Albert EINSTEIN (1879-1955) est l'un des plus grands esprits scientifiques de tous les temps. En 1905, il publia deux mémoires qui devaient révolutionner la science : l'un proposant une théorie de l'effet photoélectrique et formulant l'hypothèse du photon, l'autre posant les bases de la relativité.
EINSTEIN bouleversa les conceptions d'espace et de temps et postula l'équivalence de la masse et de l'énergie : toute libération d'énergie s'accompagne d'une perte de masse.
Ainsi, la masse du Soleil diminue au fur et à mesure qu'il libère de l'énergie.

1. *Sous quelle forme l'énergie libérée par le Soleil parvient-elle sur la Terre ?*
2. *Quelle formule emblématique, souvent connue du public, cite-t-on couramment pour évoquer A. EINSTEIN ?*

> Voir § 1.3 du cours p. 110, et exercice 6, p. 122

B. Le projet ITER (International Thermonuclear Experimental Reactor)

« L'objectif du projet ITER est de démontrer la possibilité scientifique et technologique de la production d'énergie par la fusion des atomes.
Le site de Cadarache, près d'Aix-en-Provence, a été retenu.
La fusion contrôlée représente un défi scientifique et technologique majeur qui pourrait répondre au problème crucial de disposer, à plus ou moins long terme, de nouvelles ressources énergétiques. L'énergie de fusion représente l'espoir d'avoir une source d'énergie propre et abondante au cours du XXI^e siècle. À l'heure où la raréfaction des énergies fossiles est prévue d'ici 50 ans, il est d'une importance vitale d'explorer le potentiel de toutes les autres sources d'énergie.
300 litres d'eau de mer peuvent fournir 1 g de deutérium, isotope de l'hydrogène, nécessaire à la réaction de fusion.
Ainsi, l'eau des océans permettrait, à elle seule, de subvenir aux besoins mondiaux de l'humanité pendant, environ, un milliard d'années. »

Extrait du site http://www.iter.gouv.fr

▲ *Projet d'installation du réacteur ITER sur le site de Cadarache qui accueille actuellement le département de recherche sur la fusion contrôlée.*

1. *Quelles sont les énergies fossiles utilisées actuellement comme source d'énergie ?*
2. *Les centrales nucléaires actuelles fonctionnent-elles sur ce principe ?*
3. *Quel est l'intérêt du projet ITER ?*

> Voir § 4 du cours p. 115, et exercice 28, p. 127

Comment extraire l'énergie des noyaux ?

Physique 5 : Noyaux, masse et énergie

La désintégration de noyaux radioactifs libère de l'énergie, appelée énergie nucléaire.

1. Quelle est l'origine de l'énergie nucléaire ?

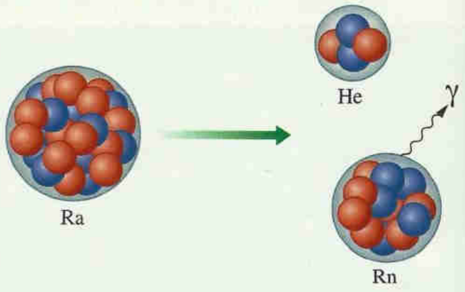
1.1 L'énergie libérée lors d'une désintégration radioactive

Considérons la désintégration spontanée du radium ^{226}Ra **[Doc. 1]** :

$$^{226}_{88}\text{Ra} \rightarrow \, ^{222}_{86}\text{Rn} + \, ^{4}_{2}\text{He} + \gamma$$

Cette réaction nucléaire libère de l'énergie sous deux formes :

- **de l'énergie cinétique** : les particules produites sont émises avec une grande vitesse et possèdent donc de l'énergie cinétique ;
- **de l'énergie rayonnante :** le rayonnement γ est une onde électromagnétique de très courte longueur d'onde et d'énergie élevée.



Doc. 1 *La désintégration d'un noyau de radium donne un noyau de radon et une particule* α *:*

$$m(\text{Ra}) > m(\text{Rn}) + m(\text{He}).$$

Il y a défaut de masse.

1.2 Le défaut de masse

Effectuons le bilan de masse de la réaction nucléaire précédente en comparant les masses des noyaux avant (m_{av}) et des noyaux après (m_{ap}) la réaction.

- **Avant la réaction :** $m_{av} = m(^{226}\text{Ra}) = 3{,}752\,4612 \times 10^{-25}$ kg.
- **Après la réaction :** $m_{ap} = m\,(^{222}\text{Rn}) + m\,(^{4}_{2}\text{He})$

$$m_{ap} = 3{,}685\,9278 \times 10^{-25} + 6{,}644\,69 \times 10^{-27}$$

$$m_{ap} = 3{,}752\,3747 \times 10^{-25} \text{ kg.}$$

On constate que $m_{ap} < m_{av}$. Ce résultat est général :

Dans toute réaction nucléaire spontanée, la masse des noyaux après la réaction est inférieure à la masse des noyaux avant la réaction. On appelle défaut de masse, la quantité $D_m = m_{av} - m_{ap} > 0$.

Le défaut de masse est aussi appelé **perte de masse.**

Calculons le défaut de masse dans l'exemple précédent :

$D_m = m_{av} - m_{ap} = 3{,}7524612 \times 10^{-25} - 3{,}7523747 \times 10^{-25} = 8{,}65 \times 10^{-30}$ kg.

Ce défaut de masse est faible en valeur relative :

$$\frac{(m_{av} - m_{ap})}{m_{av}} = 2 \times 10^{-5} = 0{,}002\ \%.$$

Bien qu'il soit faible, les conséquences sont considérables : **le défaut de masse est à l'origine de l'énergie libérée par une réaction nucléaire.**

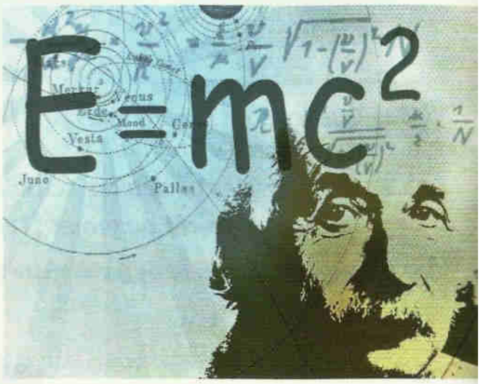
1.3 La relation d'EINSTEIN

› En 1905, Albert EINSTEIN postula l'équivalence entre la masse et l'énergie (voir l'*activité préparatoire A*, page 109, et le **document 2**) :

Toute particule de masse m possède une énergie de masse E_0 donnée par la relation :

$$E_0 = m\,.\,c^2.$$

E_0 s'exprime en joule (J) et m en kilogramme (kg) ; c est la célérité de la lumière dans le vide : $c = 2{,}9979 \times 10^8$ m . s^{-1}.



Doc. 2 *E = m . c² est la fameuse équation d'EINSTEIN.*

> Si la particule est en mouvement, elle possède une énergie E égale à la somme de son énergie de masse E_0 et de son énergie cinétique E_C.

Interprétons la perte de masse de la réaction nucléaire précédente :

$$^{226}_{88}\text{Ra} \rightarrow {}^{222}_{86}\text{Rn} + {}^{4}_{2}\text{He} + \gamma$$

- **Avant la réaction :**

Supposons le noyau immobile ; il ne possède pas d'énergie cinétique.

L'énergie du noyau de radium est égale à son énergie de masse :

$$m(^{226}\text{Ra}) \cdot c^2 = m_{av} \cdot c^2.$$

- **Après la désintégration :**

L'énergie des produits est :

$$m(^{222}\text{Rn}) \cdot c^2 + m(^{4}\text{He}) + E_C + E_\gamma = m_{ap} \cdot c^2 + E_C + E_\gamma.$$

- **La conservation de l'énergie implique :**

$$m_{av} \cdot c^2 = m_{ap} \cdot c^2 + E_C + E_\gamma.$$

$\boldsymbol{E_C + E_\gamma = Q}$ est l'énergie libérée lors de la désintégration sous forme d'énergie cinétique et d'énergie rayonnante ; d'où : $\boldsymbol{Q = (m_{av} - m_{ap}) \cdot c^2}$.

Retenons :

L'énergie Q libérée par une désintégration radioactive spontanée est égale à :

$$Q = D_m \cdot c^2 = (m_{av} - m_{ap}) \cdot c^2$$

avec Q en J, le défaut de masse en kg et c en m . s^{-1}.

1.4 Unité de masse et énergie

> Unité de masse

En physique nucléaire, les masses considérées étant petites, on les exprime en unité de masse atomique, de symbole u [**Doc. 3**].

$$1 \text{ u} = 1,660\,54 \times 10^{-27} \text{ kg}.$$

> Unité d'énergie

En chimie, on exprime parfois les énergies des liaisons chimiques en électronvolt (eV).

L'énergie libérée par une réaction nucléaire est environ un million de fois plus grande que celle libérée par une réaction chimique. Aussi, on utilise souvent, comme unité d'énergie, le mégaélectronvolt (MeV) :

$$1 \text{ eV} = 1,602\,177 \times 10^{-19} \text{ J}$$
$$1 \text{ MeV} = 1,602\,177 \times 10^{-13} \text{ J}.$$

> Correspondance

D'après la relation d'EINSTEIN, masse et énergie sont liées.

Une unité de masse atomique correspond à une énergie de :

$E = 1,660\,54 \times 10^{-27} \times (299\,792\,458)^2 = 1\,492,42 \times 10^{-13}$ J ;
soit $E = 931,5$ MeV.

Donc **1 u correspond à une énergie de 931,5 MeV.**

La valeur de c = 299 792 458 m . s⁻¹ est la valeur exacte de la vitesse de la lumière dans le vide. Le mètre est défini à partir de cette valeur dans le système international d'unités. Nous utiliserons une valeur approchée c = 2,9979 × 10⁸ m . s⁻¹

Particule	Masse (en u)	Énergie (en MeV)
proton	1,007 28	938,272
neutron	1,008 66	939,565
électron	0,000 55	0,511

Doc. 3 *Masse et énergie du proton, du neutron et de l'électron.*

La masse d'une mole d'unité de masse atomique vaut 1 gramme :

$6,022 \times 10^{23} \times \text{u} = 1$ g.

$1 \text{ MeV} = 1,602\,177 \times 10^{-13}$ J.

L'unité de masse atomique correspond donc à une énergie égale à :

$$E = \frac{1492,42 \times 10^{-13}}{1,602\,177 \times 10^{-13}} = 931,5 \text{ MeV}.$$

Exercice d'entraînement 1

Calculer, en joule, l'énergie libérée par la désintégration :

a. d'un noyau de $^{226}_{88}\text{Ra}$;

b. d'un gramme de $^{226}_{88}\text{Ra}$.

Donnée : $M(^{226}_{88}\text{Ra}) = 226\ \text{g}\cdot\text{mol}^{-1}$.

Les masses des noyaux de $^{226}_{88}\text{Ra}$, $^{222}_{86}\text{Rn}$ et $^{4}_{2}\text{He}$ sont données dans le paragraphe 1.2.

a. Nous avons calculé au paragraphe 1.2 :

$$D_m = m_{av} - m_{ap} = 8{,}65 \times 10^{-30}\ \text{kg} = 0{,}00521\ \text{u}.$$

L'énergie libérée par la désintégration d'un noyau de $^{226}_{88}\text{Ra}$ est donc égale à :

$$Q = 0{,}005\,21 \times 931{,}5 = 4{,}85\ \text{MeV, soit}\ 7{,}77 \times 10^{-13}\ \text{J}.$$

b. L'énergie libérée par la désintégration d'un gramme de $^{226}_{88}\text{Ra}$ est :

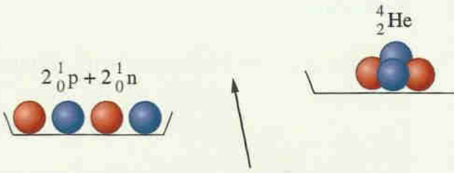
$$Q = 7{,}77 \times 10^{-13} \times 6{,}02 \times 10^{23} \times \frac{1}{226} = 2{,}07 \times 10^{9}\ \text{J}.$$

Remarque : Cette énergie correspond à la combustion d'environ 50 kg de pétrole.

> ***Pour s'entraîner : Ex 1 et 3***

2. Comment déterminer l'énergie de liaison d'un noyau ?

L'énergie de masse introduite précédemment permet de calculer l'énergie libérée par la formation d'un noyau à partir de ses nucléons.



Doc. 4 *La masse du noyau d'hélium est inférieur à la somme des masses de deux protons et de de neutrons séparés.*

2.1 Le défaut de masse d'un noyau

Un noyau d'hélium ^4_2He est constitué de 2 protons et de $4 - 2 = 2$ neutrons. Comparons la masse du noyau d'hélium au repos et la masse de ses nucléons séparés, également au repos [Doc. 4] :

$M(^4_2\text{He}) = 4{,}001\,05\ \text{u}$;

$m(\text{nucléons séparés}) = 2\,m_p + (4-2)\,m_n = 4{,}032\ \text{u}$.

Donc $m(^4_2\text{He}) < m(\text{nucléons séparés})$.

Plus généralement :

Pour un noyau ^A_ZX, le défaut de masse D_m est :

$$D_m = (Z \cdot m_p + (A-Z) \cdot m_n) - m(^A_Z\text{X}) > 0$$

où m_p et m_n sont respectivement la masse d'un proton et la masse d'un neutron.

2.2 L'énergie de liaison d'un noyau

L'énergie de liaison d'un noyau est l'énergie qui serait libérée par la formation d'un noyau ^A_ZX à partir de ses nucléons séparés.

L'énergie de liaison d'un noyau est égale à :

$$E_\ell = [(Z \cdot m_p + (A-Z) \cdot m_n) - m(^A_Z\text{X})] \cdot c^2 = D_m \cdot c^2$$

Remarque : L'énergie de liaison E_ℓ est numériquement égale à l'énergie qu'il faudrait fournir à un noyau au repos pour le dissocier en nucléons, isolés et immobiles.

Bilan énergétique de la formation d'un noyau ^A_ZX au repos à partir de ses nucléons au repos :

nucléons séparés → noyau

$E_{av} = (Z \cdot m_p + (A-Z) \cdot m_n) \cdot c^2$

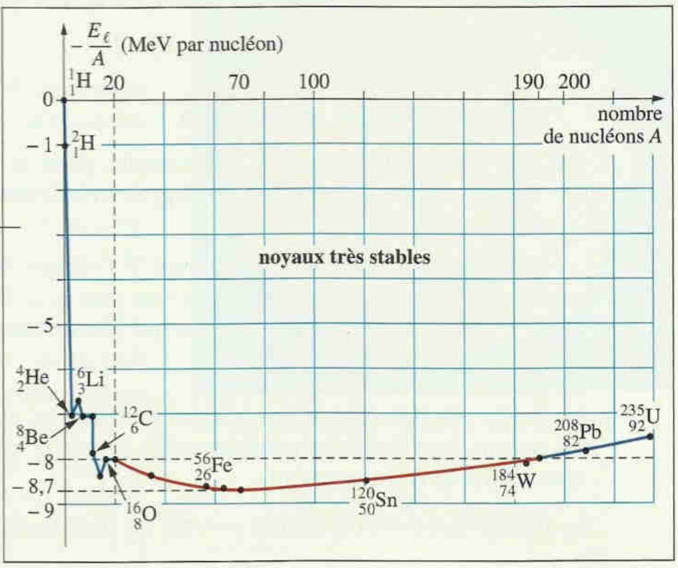
$E_{ap} = m(^A_Z\text{X}) \cdot c^2$

$E_{av} > E_{ap}$ et $E_{av} = E_{ap} + E_\ell$

$E_\ell = E_{av} - E_{ap} = D_m \cdot c^2$

2.3 La courbe d'ASTON

La courbe d'ASTON représente l'opposée de l'énergie de liaison par nucléon en fonction du nombre de nucléons.
Quels renseignements fournit cette courbe ?



Doc. 5 *Courbe d'ASTON. Les points situés sur la partie rouge de la courbe concernent les noyaux les plus stables.*

Activité

Comment rechercher la stabilité d'un noyau ?

La courbe du ***document 5*** est appelée courbe d'ASTON **[Doc. 6]**. Elle représente l'opposée de l'énergie de liaison par nucléon, c'est-à-dire le quotient $\left(-\frac{E_\ell}{A}\right)$ en fonction du nombre de nucléons pour chaque noyau.

1. *Dans quelle région de la courbe d'ASTON se situent les noyaux stables ?*
2. *Citer deux noyaux pour lesquels l'énergie de liaison par nucléon est importante.*
3. *a. L'énergie de liaison par nucléon du noyau d'uranium 235 est-elle supérieure à celle du noyau de fer 56 ?*
b. Lequel de ces noyaux est le plus stable ?

Doc. 6 *Francis William ASTON (1877-1945) participa à la découverte de l'isotopie. Il recensa les isotopes stables des principaux éléments. Il reçut le prix Nobel de Chimie en 1922.*

> Interprétation

Plus un noyau est lourd (A élevé), plus son énergie de liaison est importante. Toutefois, cela n'implique pas qu'il soit plus stable.

Ainsi :

- pour l'uranium 235, $\frac{E_\ell}{A} = 7{,}7$ MeV par nucléon ;
- pour le fer 56, $\frac{E_\ell}{A} = 8{,}79$ MeV par nucléon.

L'énergie de liaison par nucléon du fer 56 est effectivement plus importante que celle de l'uranium 235 : le fer est plus stable que l'uranium.

Un noyau est d'autant plus stable que son énergie de liaison par nucléon $\frac{E_\ell}{A}$ est grande.

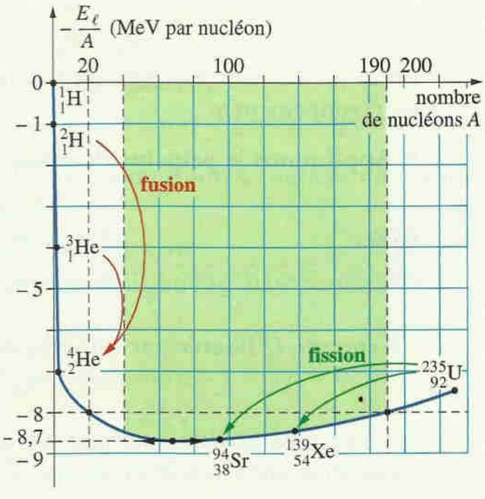
Les noyaux stables se situent en bas, dans le creux, de la courbe d'ASTON.

Pour les noyaux très stables ($50 < A < 75$), $\frac{E_\ell}{A}$ est de l'ordre de 8,7 MeV.

> Conséquences

Les noyaux possédant des énergies de liaison par nucléon relativement faibles peuvent se transformer en d'autres noyaux plus stables avec libération d'énergie. Deux processus sont alors possibles **[Doc. 7]** : **la fission d'un noyau lourd ou la fusion de deux noyaux légers**. Contrairement aux désintégrations radioactives, ces réactions ne sont pas spontanées et doivent être amorcées.

> *Pour s'entraîner : Ex 4 et 5*

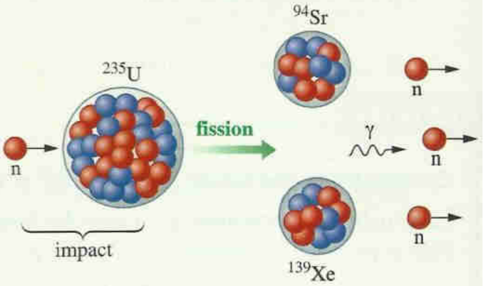


Doc. 7 *Les processus de fission et de fusion.*

3. Comment la fission nucléaire produit-elle de l'énergie ?

3.1 Principe de la fission

Un noyau lourd, l'uranium 235 par exemple, peut, sous l'impact d'un neutron, éclater en deux noyaux plus légers, tels le strontium et le xénon *[Doc. 8]*.



Doc. 8 *Sous l'impact d'un neutron, un noyau d'uranium 235 peut se casser en donnant deux noyaux plus petits et d'autres neutrons. Les neutrons produits peuvent à leur tour casser des noyaux d'uranium (réaction en chaîne).*

D'après la courbe d'ASTON du ***document 7***, l'énergie de liaison par nucléon des noyaux formés (environ 8,7 MeV) est plus grande que celle du noyau lourd (7,7 MeV). La formation de noyaux plus stables s'accompagne d'une libération d'énergie *[Doc. 9]*.

La fission est une réaction nucléaire provoquée, au cours de laquelle un noyau lourd éclate, généralement en deux noyaux plus légers, sous l'impact d'un neutron.

La fission des noyaux lourds permet de libérer de l'énergie.

Les produits obtenus sont généralement radioactifs. Certains ont une demi-vie très longue (plusieurs centaines ou milliers d'années), ce qui rend difficile leur gestion.

3.2 Bilan énergétique

Considérons, par exemple, la fission de l'uranium 235 sous l'impact d'un neutron *[Doc. 8]* :

$$^{1}_{0}\mathrm{n} + {}^{235}_{92}\mathrm{U} \rightarrow {}^{94}_{38}\mathrm{Sr} + {}^{139}_{54}\mathrm{Xe} + 3\,{}^{1}_{0}\mathrm{n} + \gamma$$

Cette réaction respecte les lois de conservation, énoncées à la page 89.

Négligeons les énergies cinétiques des noyaux et celle du neutron incident, de l'ordre de quelques eV.

- **Avant la réaction :**

$$E_{av} = m_{av} \cdot c^2 = m({}^{235}_{92}\mathrm{U}) \cdot c^2 + m({}^{1}_{0}\mathrm{n}) \cdot c^2.$$

- **Après la fission :**

$$E_{ap} = m({}^{94}_{38}\mathrm{Sr}) \cdot c^2 + m({}^{139}_{54}\mathrm{Xe}) \cdot c^2 + 3\,m({}^{1}_{0}\mathrm{n}) \cdot c^2 + E_C(\mathrm{n}) + E_\gamma$$

$$E_{ap} = m_{ap} \cdot c^2 + E_C(\mathrm{n}) + E_\gamma$$

où $E_C(\mathrm{n})$ est l'énergie cinétique des neutrons produits et E_γ l'énergie associée au rayonnement γ.

- **Appliquons le principe de conservation de l'énergie :**

$$E_{av} = E_{ap};$$

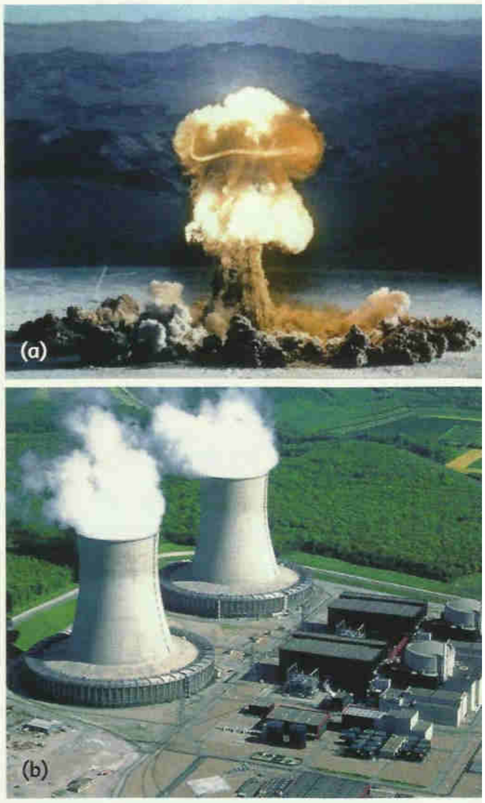
d'où : $$(m_{av} - m_{ap}) \cdot c^2 = E_C(\mathrm{n}) + E_\gamma$$

On note $Q = E_C(\mathrm{n}) + E_\gamma$ l'énergie libérée par cette réaction.

L'énergie Q libérée par une réaction de fission est égale à :
$$Q = (m_{av} - m_{ap}) \cdot c^2$$

Les neutrons produits peuvent à leur tour casser des noyaux d'uranium : on observe une réaction en chaîne. Il est donc nécessaire de les contrôler.

Pour s'entraîner : Ex 8



Doc. 9 *La fission nucléaire est réalisée dans :*
(a) la bombe A (fission non contrôlée) ;
(b) les réacteurs nucléaires (fission contrôlée), où l'énergie est convertie en énergie électrique.

4. Comment la fusion nucléaire produit-elle de l'énergie ?

La maîtrise des réactions de fusion, analogues à celles qui se produisent dans le Soleil et les étoiles **[Doc. 10]**, est le grand défi du XXIe siècle pour résoudre les problèmes d'énergie (voir l'*activité préparatoire B*, page 109).

Pour obtenir une réaction de fusion, il faut rapprocher suffisamment deux noyaux légers. Ceux-ci, chargés positivement, se repoussent. Une certaine énergie est donc indispensable pour vaincre cette répulsion et les rapprocher.

La réaction de fusion de noyaux légers, tels que les noyaux de deutérium $^{2}_{1}H$, et de tritium, $^{3}_{1}H$, (isotopes de l'hydrogène), produit des noyaux plus lourds comme celui d'hélium **[Doc. 11]**. C'est sur cette réaction que se concentrent les recherches concernant la fusion contrôlée.

D'après la courbe d'ASTON, le noyau obtenu est plus stable. Son énergie de liaison par nucléon étant plus importante que l'énergie de liaison par nucléon des noyaux plus légers, de l'énergie est libérée au cours de la fusion.

La fusion est une réaction nucléaire au cours de laquelle deux noyaux légers fusionnent pour former un noyau plus lourd.

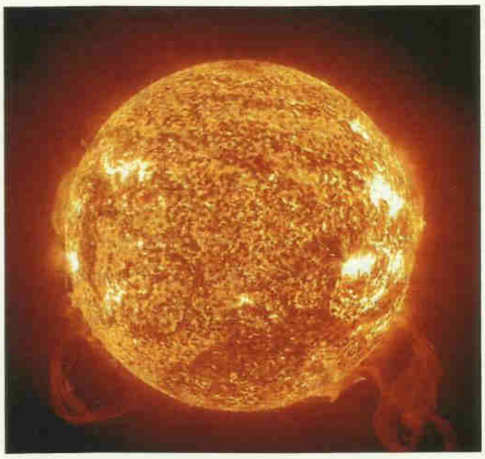
La fusion des noyaux légers permet de libérer de l'énergie.

Les réactions de fusion, comme celle de fission, respectent les lois de conservation (page 89).

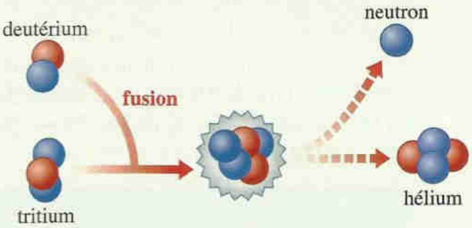
Pour une même masse de matière, le processus de fusion est encore plus énergétique que la fission.

Notons que les noyaux radioactifs obtenus ont une durée de vie très faible, ce qui rend facile leur gestion.

La première bombe à fusion, la bombe H, a été testée en 1952 par les États-Unis. Elle explosa sur l'atoll d'Eniwetok, dans le Pacifique. Mille fois plus puissante que la bombe atomique lancée sur Hiroshima, elle ne laissera plus rien de l'îlot après son explosion.



Doc. 10 *Notre étoile, le Soleil, où se produisent des réactions de fusion nucléaire.*



Doc. 11 *Une réaction de fusion produisant un noyau d'hélium à partir du deutérium et du tritium.*

Exercice d'entraînement 2

On considère la réaction de fusion :

$$^{2}_{1}H + ^{3}_{1}H \rightarrow ^{4}_{2}He + ^{1}_{0}n$$

1. Calculer l'énergie libérée lors de la formation d'un noyau $^{4}_{2}He$.

2. Calculer l'énergie libérée lors de la formation d'un gramme d'hélium.

Données : $m(^{2}_{1}H) = 2{,}01355$ u ; $m(^{3}_{1}H) = 3{,}01550$ u ;
$m(^{4}_{2}He) = 4{,}00150$ u ; $m(n) = 1{,}00866$ u.
$1\ \mu = 1{,}660\,54 \times 10^{-27}$ kg.

1. La perte de masse est :

$$D_m = m_{av} - m_{ap}$$
$$= (2{,}01355 + 3{,}01550) - (1{,}008666 + 4{,}00150)$$

D'où : $D_m = 1{,}889 \times 10^{-2}$ u.

L'énergie libérée est donc égale à :

$$Q = D_m \cdot c^2 = 1{,}889 \times 10^{-2} \times 931{,}5 = 17{,}6 \text{ MeV}.$$

2. Un gramme de noyaux d'hélium 4 contient un nombre N de noyaux égal à :

$$N = \frac{m_{\text{échantillon}}}{m(^{4}_{2}He)} = \frac{1 \times 10^{-3}}{4{,}00150 \times 1{,}66054 \times 10^{-27}}$$

$N = 1{,}50 \times 10^{23}$ noyaux.

L'énergie libérée par 1 g de noyaux d'hélium est :

$$N \cdot Q = 1{,}50 \times 10^{23} \times 17{,}6 \text{ MeV}$$
$$= 2{,}64 \times 10^{24} \text{ MeV} = 4{,}2 \times 10^{11} \text{ J}.$$

Pour s'entraîner : Ex. 8

Exercices du chapitre Physique 5 : Noyaux, masse et énergie

Applications directes

Connaître l'origine de l'énergie nucléaire

(§ 1 du cours)

1. Calculer un défaut de masse

1. Définir le défaut de masse pour un noyau ${}^{A}_{Z}X$.

2. Calculer, en unité de masse atomique (u) et en kilogramme (kg), le défaut de masse du noyau de tritium ${}^{3}_{1}H$ qui sera utilisé pour des réactions de fusion dans le projet ITER.

Données : 1 u = $1{,}660\,54 \times 10^{-27}$ kg ; $m_n = 1{,}008\,66$ u ; $m_p = 1{,}007\,28$ u ; $m({}^{3}_{1}H) = 3{,}015\,50$ u.

2. Connaître les unités de masse et d'énergie

1. Parmi les unités suivantes, quelles sont les unités de masse et d'énergie : le joule (J), le watt (W), le kilogramme (kg), le newton (N), l'électronvolt (eV), l'unité de masse atomique (u).

2. Convertir :

a. $2{,}88 \times 10^{-11}$ J en eV ;	**b.** $1{,}248 \times 10^{-9}$ J en MeV ;
c. $4{,}78 \times 10^{2}$ eV en J ;	**d.** 45 MeV en J.
e. $2{,}3 \times 10^{-26}$ kg en μ ;	**f.** $3{,}02\ \mu$ en kg.

3. Calculer une énergie de masse

Calculer, en joule, l'énergie de masse d'un proton ${}^{1}_{1}p$ et celle d'un noyau de deutérium ${}^{2}_{1}H$.

Données : $m({}^{1}_{1}p) = 1{,}672\,62 \times 10^{-27}$ kg ; $m({}^{2}_{1}H) = 2{,}013\,55$ u ;
1 u = $1{,}660\,54 \times 10^{-27}$ kg ;
$c = 2{,}997\,9 \times 10^{8}$ m . s^{-1}.

Calculer l'énergie de liaison des noyaux

(§ 2 du cours)

4. Calculer une énergie de liaison

1. Définir l'énergie de liaison d'un noyau.

2. Quelle est la relation permettant de calculer l'énergie de liaison d'un noyau ${}^{A}_{Z}X$? Préciser la signification de chacune des lettres de cette formule, ainsi que les unités.

3. Calculer l'énergie de liaison du noyau de lithium ${}^{6}_{3}Li$.

Données : $m({}^{1}_{1}p) = 1{,}672\,62 \times 10^{-27}$ kg ;
$m({}^{1}_{0}n) = 1{,}674\,93 \times 10^{-27}$ kg ; $m({}^{6}_{3}Li) = 9{,}985\,67 \times 10^{-27}$ kg ;
$c = 2{,}997\,9 \times 10^{8}$ m . s^{-1}.

5. Utiliser la courbe d'Aston

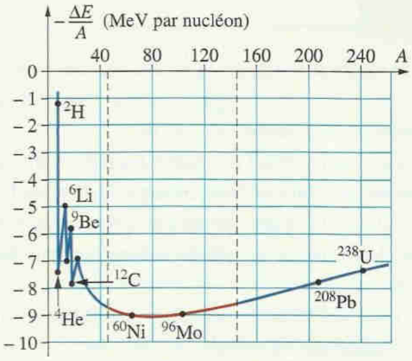
1. Que représente la courbe d'Aston donnée ci-après ?

2. Où se situent les noyaux les plus stables sur cette courbe ?

3. Où se situent les noyaux les plus susceptibles de réaliser une fission ? une fusion ? Justifier la réponse.

4. Quel est l'ordre de grandeur de l'énergie de liaison par nucléon du noyau de nickel 60 ?

5. Quelle est l'ordre de grandeur de son énergie de liaison ?



6. Comparer la stabilité des noyaux

(voir l'activité préparatoire A)

1. Le noyau ${}^{6}_{3}Li$ a une masse de 6,013 50 u. Calculer son défaut de masse en unité de masse atomique.

2. On donne les défauts de masse de plusieurs noyaux :

Noyau	${}^{10}_{4}Be$	${}^{60}_{28}Ni$	${}^{208}_{82}Pb$	${}^{238}_{92}U$
Défaut de masse (en u)	0,006 97	0,565 57	1,756 58	1,933 94

a. Déterminer les énergies de liaison des différents noyaux.
Quelles seraient, en MeV, les énergies que l'on pourrait récupérer lors de la formation de ces noyaux à partir de nucléons isolés ?

b. Déterminer les énergies de liaison par nucléon, de ces noyaux.

3. Classer les noyaux, du plus stable au moins stable.

Données : $m_n = 1{,}008\,66$ u ; $m_p = 1{,}007\,28$ u ;
1 u correspond à 931,5 MeV.

Étudier la fission nucléaire

(§ 3 du cours)

7. Calculer l'énergie libérée par une réaction de fission

Sous l'impact d'un neutron, un noyau d'uranium 235 (${}^{235}_{92}U$) éclate en deux noyaux : du krypton ${}^{90}_{36}Kr$ et du baryum ${}^{143}_{56}Ba$.
Lors de cette réaction, il y a libération de neutrons.

1. Écrire l'équation de la réaction.

2. a. Calculer la perte de masse correspondante.

b. Calculer l'énergie libérée par cette réaction.

Données : $m_n = 1{,}008\,66$ u ; $m_p = 1{,}007\,28$ u ;
$m({}^{235}U) = 234{,}993\,32$ u ; $m({}^{90}Kr) = 89{,}899\,72$ u ;
$m({}^{143}Ba) = 142{,}889\,82$ u.
1 u correspond à 931,5 MeV ; 1 eV = $1{,}602 \times 10^{-19}$ J.

8. Connaître les caractéristiques d'une réaction de fission

Lors de la fission d'un noyau d'uranium 235, dans un réacteur nucléaire, parmi les deux noyaux fils pouvant se former, on trouve ceux de zirconium ${}^{99}_{40}Zr$ et de tellure ${}^{134}_{52}Te$. La fission se produit lors de l'impact d'un neutron sur un noyau d'uranium.
Infirmer ou confirmer, en les justifiant, les propositions suivantes.

a. L'équation de la fission s'écrit :

$${}^{1}_{0}n + {}^{235}_{92}U \rightarrow {}^{99}_{40}Zr + {}^{134}_{52}Te + x\,{}^{1}_{0}n, \text{ avec } x = 2.$$

b. Cette réaction est spontanée.

c. Il y a libération d'énergie au cours de cette fission.

d. Sur la courbe d'Aston, $-\frac{E_\ell}{A} = f(A)$, les deux noyaux formés sont « plus bas » que celui d'uranium.

Données : $m({}^{1}_{0}n) = 1{,}008\,66$ u ; $m({}^{235}U) = 234{,}993\,32$ u ;
$m({}^{99}Zr) = 98{,}893\,451$ u ; $m({}^{134}Te) = 133{,}882\,76$ u ;
$E_\ell({}^{235}_{92}U) = 1\,783{,}6$ MeV ; $E_\ell({}^{99}_{40}Zr) = 845{,}5$ MeV ;
$E_\ell({}^{134}_{52}Te) = 1\,123{,}3$ MeV.

Étudier la fusion nucléaire

(§ 4 du cours)

9. Écrire des réactions de fusion

Dans une étoile, la température et la pression sont telles que des réactions de fusion peuvent avoir lieu. La réaction de fusion de l'hydrogène ${}^{1}_{1}H$ en hélium ${}^{4}_{2}He$ se fait en plusieurs étapes :

– première étape : deux noyaux d'hydrogène ${}^{1}_{1}H$ fusionnent pour donner un noyau de deutérium ${}^{2}_{1}H$ avec émission d'une particule ;

– deuxième étape : un noyau d'hydrogène et un noyau de deutérium fusionnent pour donner un noyau d'hélium ${}^{3}_{2}He$;

– troisième étape : deux noyaux d'hélium ${}^{3}_{2}He$ fusionnent en un noyau d'hélium ${}^{4}_{2}He$. Il se forme également de l'hydrogène.

1. Écrire les équations traduisant chacune des étapes de fusion décrites ci-dessus. Préciser, si besoin, le nom de la particule émise.

2. En combinant les trois équations précédentes, écrire celle de fusion de l'hydrogène en hélium 4 (${}^{4}_{2}He$). Combien faut-il de noyaux d'hydrogène pour former un noyau d'hélium 4 ?

Exercices du chapitre Physique 5 : Noyaux, masse et énergie

10. Calculer l'énergie libérée par une réaction de fusion

L'une des nombreuses réactions pouvant se produire dans une étoile, comme le Soleil, est la fusion d'un noyau d'hydrogène 1, $^{1}_{1}H$, avec un noyau d'hydrogène 2, $^{2}_{1}H$, souvent appelé deutérium. Cette réaction forme un noyau d'hélium.

1. Quelle est la composition du noyau d'hydrogène 1? Pourquoi est-il parfois noté $^{1}_{1}p$?

2. Écrire l'équation de la réaction.

3. a. Calculer la perte de masse correspondante.

b. Calculer l'énergie libérée par cette réaction en joule, puis en MeV.

Données : $m_p = 1{,}672\,62 \times 10^{-27}$ kg;
$m(^{2}_{1}H) = 3{,}343\,59 \times 10^{-27}$ kg; $m(^{3}_{2}He) = 5{,}006\,42 \times 10^{-27}$ kg.
$c = 2{,}9979 \times 10^{-8}$ m . s^{-1} ; 1 eV $= 1{,}602 \times 10^{-19}$ J.

Utilisation des acquis

12. Reconnaître une réaction nucléaire

1. Compléter les équations ci-dessous.

a. $^{1}_{0}n + ^{235}_{92}U \rightarrow ^{90}_{\dots}Kr + ^{\dots}_{56}Ba + 2\ ^{1}_{0}n$

b. $^{223}_{88}Ra \rightarrow ^{219}_{86}Rn + ^{\dots}_{\dots}X$

c. $^{222}_{86}Rn^{*} \rightarrow ^{222}_{86}Rn + \dots$

d. $^{32}_{15}P \rightarrow ^{\dots}_{16}S + ^{\dots}_{\dots}e$

e. $2\ ^{4}_{2}He \rightarrow ^{\dots}_{4}Be$

f. $^{\dots}_{27}Co \rightarrow ^{56}_{\dots}Fe + ^{0}_{1}e$

2. Indiquer le type de décomposition (α, β, fusion...).

14. Défaut de masse et énergie de liaison

Le noyau $^{222}_{86}Rn$, isotope du radon, est un descendant de l'uranium 238. Sa masse est $m(^{222}Rn) = 221{,}970\,28$ u.

1. Déterminer les nombres de neutrons et de protons dans un noyau $^{222}_{86}Rn$.

2. Calculer la masse de l'ensemble des nucléons séparés en unité de masse atomique.

3. Calculer le défaut de masse du noyau de l'atome de radon 222 en unité de masse atomique, puis en kilogramme.

4. a. Calculer, en joule, puis en MeV, l'énergie de liaison de ce noyau. SOS

b. Quelle est l'énergie qu'il faudrait fournir à ce noyau, au repos, pour le dissocier en nucléons isolés immobiles?

c. Calculer l'énergie de liaison par nucléon.

Données : $m_n = 1{,}008\,66$ u; $m_p = 1{,}007\,28$ u;
1 u $= 1{,}660\,54 \times 10^{-27}$ kg; 1 eV $= 1{,}602 \times 10^{-19}$ J;
$c = 2{,}9979 \times 10^{-8}$ m . s^{-1}.

15. Énergie de liaison d'isotopes d'un même élément

(voir l'exercice résolu 1)

« La matière première indispensable à la fabrication de l'hormone thyroïdienne est l'iode, que la thyroïde puise dans le sang; cette hormone est indispensable à la croissance. Les quantités d'iode nécessaires à sa synthèse sont minimes : un homme normal possède environ 10 microgrammes d'iode pour 100 mL de sang. À chaque instant, la thyroïde prélève dans le sang autant d'iode, sous forme d'iodure, qu'elle en sécrète sous forme hormonale; les quantités d'iode présentes dans le sang restent donc constantes. Néanmoins, l'utilisation de l'iode radioactif permet de suivre le métabolisme de l'iode et de mesurer la quantité d'hormone synthétisée. »

Extrait de *Pour la science*, dossier hors série, octobre 1996.

Parmi les isotopes de l'iode, l'iode 127 ($^{127}_{53}I$) et l'iode 131 ($^{131}_{53}I$), l'un est stable, l'autre est émetteur β^-.

1. a. Calculer les énergies de liaison, en joule puis en MeV, de ces deux isotopes. SOS

b. Quelle énergie faudrait-il fournir à chacun des deux noyaux, au repos, pour le dissocier en nucléons isolés au repos?

2. a. Pour chacun des noyaux, calculer les énergies de liaison par nucléon.

b. En déduire l'isotope stable, puis l'isotope radioactif.

Données : $m(^{127}_{53}I) = 2{,}106\,831 \times 10^{-25}$ kg;
$m(^{131}_{53}I) = 2{,}173\,279 \times 10^{-25}$ kg; $m_n = 1{,}008\,66$ u;
$m_p = 1{,}007\,28$ u; 1 u $= 1{,}660\,54 \times 10^{-27}$ kg;
$c = 2{,}9979 \times 10^{-8}$ m . s^{-1}; 1 u correspond à 931,5 MeV.

16. Bilan d'énergie d'une réaction de fission

Dans une centrale nucléaire, on utilise des noyaux d'uranium 235 comme combustible fissile.

L'un des modes de fission nucléaire de l'uranium 235 est le suivant :

$$^{235}_{92}U + ^{1}_{0}n \rightarrow ^{139}_{53}I + ^{94}_{39}Y + 3\ ^{1}_{0}n + \gamma$$

1. Calculer, en MeV, puis en joule, l'énergie libérée au cours de cette fission.

2. Sous quelles formes apparaît cette énergie libérée? SOS

3. Cette réaction peut-elle engendrer une réaction en chaîne?

4. a. Calculer la quantité d'énergie libérée lors de la fission de 1 kg d'uranium 235.

b. Calculer la masse de pétrole qui produirait la même quantité d'énergie. Conclure en comparant les deux masses.

Données : $m(^{235}U) = 234{,}993\,32$ u; $m(^{139}I) = 138{,}896\,95$ u;
$m(^{94}Y) = 93{,}8904$ u; $m_n = 1{,}008\,66$ u; 1 u correspond à une énergie de 931,5 Mev; 1 kg de pétrole peut produire 42 MJ d'énergie.
1 MeV $= 1{,}602 \times 10^{-13}$ J; $N_A = 6{,}02 \times 10^{23}$ mol^{-1}.
$M(^{235}U) = 235$ g . mol^{-1}.

17. Bilan d'énergie d'une réaction de fusion

(voir l'exercice résolu 2)

La réaction thermonucléaire suivante est l'une des plus énergétiques :

$$^{2}_{1}H + ^{3}_{1}H \rightarrow ^{4}_{2}He + ^{1}_{0}n$$

1. Calculer, en MeV, l'énergie dégagée par cette réaction.

2. a. Calculer l'énergie libérée lors de la formation de 1 kg d'hélium. SOS

b. Calculer la masse de pétrole qui fournirait la même quantité d'énergie. Conclure en comparant les deux masses.

Données : $m(^{2}H) = 2{,}013\,55$ u; $m(^{3}H) = 3{,}015\,50$ u;
$m_\alpha = 4{,}0015$ u ; $m_n = 1{,}008\,66$ u.
Pouvoir calorifique du pétrole : 42 MJ . kg^{-1}.
$N_A = 6{,}02 \times 10^{23}$ mol^{-1} ; 1 u correspond à 931,5 MeV.

19. Décomposition spontanée

L'ytterbium $^{165}_{70}Yb$ se décompose spontanément en thulium (Tm) par émission β^+.

1. Écrire l'équation de désintégration de l'ytterbium.

2. Peut-on affirmer que le thulium est plus stable que l'ytterbium?

3. Au cours de cette désintégration, on calcule une perte de masse de $2{,}41 \times 10^{-3}$ u.

a. Donner l'expression littérale du calcul réalisé.

b. Cette désintégration libère-t-elle de l'énergie?

4. L'énergie de liaison de l'ytterbium est de $1{,}337 \times 10^{3}$ MeV; celle du thulium de $1{,}341 \times 10^{3}$ MeV.

a. Calculer l'énergie de liaison par nucléon pour chacun des noyaux.

b. Le résultat confirme-t-il la réponse donnée à la question **2.**?

20. Étude d'une réaction nucléaire provoquée

Des noyaux de lithium au repos, $^{7}_{3}Li$, sont bombardés avec des protons d'énergie cinétique 600 keV. On obtient deux particules α.

1. Écrire l'équation de cette réaction nucléaire.

2. Quelle est la perte de masse?

3. En appliquant la loi de conservation de l'énergie, calculer la somme des énergies cinétiques des deux particules α. SOS

Données : $m(^{7}_{3}Li) = 7{,}014\,35$ u; $m_p = 1{,}007\,28$ u;
$m(^{4}_{2}He) = 4{,}001\,50$ u;
1 u correspond à 931,5 MeV.

Physique 6 : Le dipôle (R, C)

Activités préparatoires

A. La découverte du condensateur

L'une des préoccupations des chercheurs du XVIII^e siècle est de stocker des charges électriques en quantité suffisante dans un dispositif transportable afin d'en faire usage pour des applications médicales.

En 1745, à Leyde, ville de Hollande, le professeur Petrus Van MUSSCHENBROEK et son assistant Andreas CUNAEUS réussissent à accumuler et à conserver des charges électriques en utilisant une bouteille en verre, à moitié remplie d'eau. La bouteille est entourée d'une feuille métallique. Son ouverture est obturée par un bouchon de liège percé d'une tige métallique plongeant dans l'eau. C'est la naissance de la « bouteille de Leyde », premier condensateur.

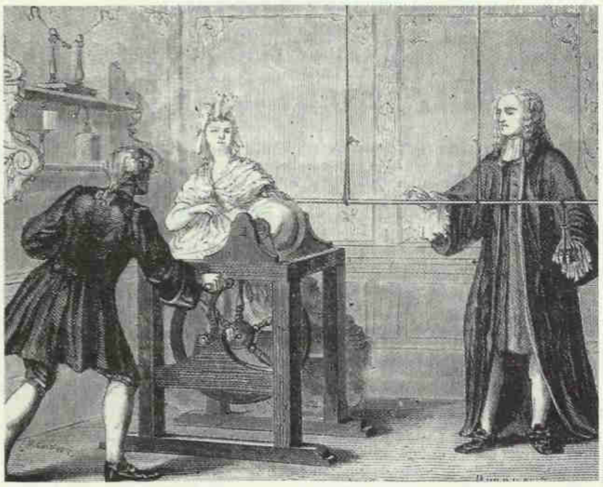
À la même époque, le physicien allemand Ewald Von KLEIST découvre aussi le principe du condensateur.

La pile, quant à elle, ne sera découverte qu'en 1800 par Alessandro VOLTA.

1. *Quels sont les conducteurs et les isolants cités dans le texte ?*

2. *Quels porteurs de charge permettent la circulation d'un courant dans un conducteur métallique ?*

> Voir § 1 du cours, p. 134, et exercice 19, p. 152



▲ *Expérience faite à Leyde par Petrus Van MUSSCHENBROEK le 7 avril 1746.*

B. Le condensateur, un réservoir d'énergie

Le flash d'un appareil photographique jetable est alimenté par une pile. Branchée directement à la pile, la lampe du flash ne brille pas.

Si on démonte avec précaution un tel appareil, on localise, à l'intérieur, un condensateur, de forme généralement cylindrique, et des conducteurs ohmiques.

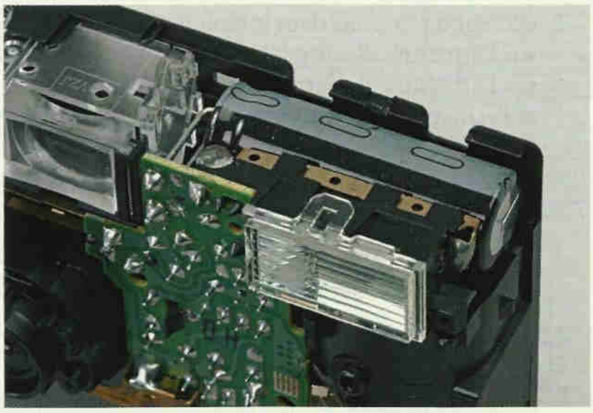
Ce condensateur emmagasine progressivement, durant plusieurs secondes, l'énergie fournie par la pile. Lors de la commande du flash, cette énergie est brusquement libérée dans une lampe en moins de 0,1 ms. La lampe émet alors une lumière très intense.

1. *Quel est le rôle du condensateur dans le flash ?*

2. *Pourquoi la lampe ne brille-t-elle pas si elle est branchée directement sur la pile ?*

3. *Pourquoi la lampe brille-t-elle fortement ?*

> Voir § 3 du cours, p. 139, et exercice 15, p. 151



▲ *Un appareil photographique avec flash comporte un condensateur.*

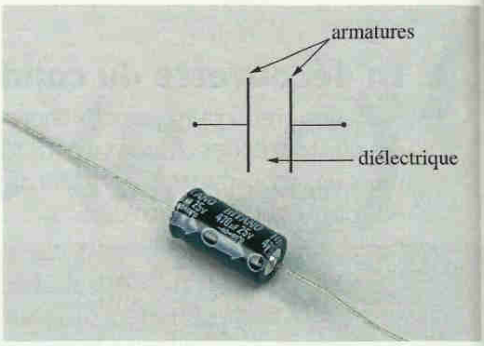
Comment se comporte un circuit comprenant un conducteur ohmique et un condensateur ?

Physique 6 : Le dipôle (R, C)

Dans les dispositifs électroniques comme les flashs des appareils photographiques, on trouve une grande variété de condensateurs. Quel est leur rôle dans les circuits électriques ?

1. Quel est le comportement d'un condensateur dans un circuit électrique ?

Un condensateur comporte deux **armatures** métalliques en face l'une de l'autre et séparées par un isolant appelé le **diélectrique** (air, papier, céramiques...) (voir l'*activité préparatoire A*, page 133, et le **document 1**).



Doc. 1 *Un condensateur et son symbole.*

1.1 La charge électrique sur les armatures

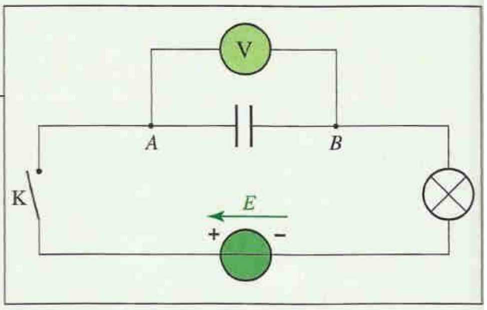
Le rôle d'un condensateur est de stocker des charges électriques. Comment charger un condensateur ?

Activité 1

Comment se comporte un condensateur dans un circuit ?

Réaliser le circuit du **document 2** : il comporte un condensateur, une lampe, un générateur de tension continue et un interrupteur.

Que se produit-il lorsqu'on ferme l'interrupteur ?



Doc. 2 *Montage permettant d'étudier le comportement d'un condensateur dans un circuit électrique.*

> Observation

Lorsque nous fermons l'interrupteur, la lampe s'éclaire, puis s'éteint progressivement. Le voltmètre indique une tension aux bornes du condensateur, même après que la lampe se soit éteinte.

> Interprétation

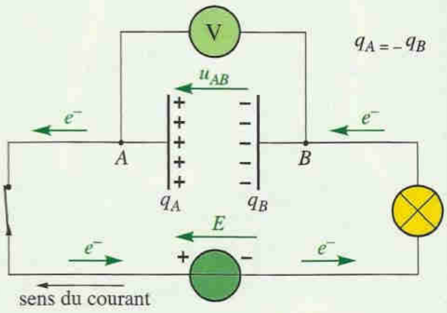
Le courant est transitoire, de courte durée. Ce courant étant dû à un déplacement d'électrons dans le circuit, il provoque une accumulation d'électrons sur l'armature B reliée à la borne (–) du générateur et un défaut d'électrons sur l'armature A. L'armature A, reliée à la borne (+), se charge positivement et l'armature B négativement **[Doc. 3]**. Une tension électrique apparaît entre les armatures ; le condensateur se charge.

Le courant ne peut circuler durablement, car le circuit est coupé par la présence d'un isolant : le diélectrique du condensateur.

Nous admettrons qu'à chaque instant, les armatures A et B portent des charges électriques opposées, de mêmes valeurs absolues :

$$q_A = -q_B.$$

Ces charges s'expriment en coulomb (C).



Doc. 3 *Des électrons quittent l'armature A, tandis que d'autres s'accumulent sur l'armature B.*

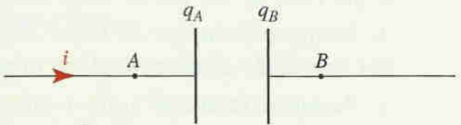
Un condensateur, branché à un générateur de tension continue, accumule sur ses armatures des charges électriques de même valeur, mais de signes opposés.

1.2 Charge électrique et intensité

Notons i l'intensité du courant transitoire. Quelle est la relation entre l'intensité i et les charges électriques q_A et q_B portées par les armatures ?

Orientons le circuit pour algébriser l'intensité i **[Doc. 4]** :

- si le courant circule dans le sens d'orientation choisi, alors $i > 0$;
- si le courant circule dans l'autre sens, alors $i < 0$.



$$i = \frac{dq_A}{dt}$$

$i > 0$ q_A augmente : $\frac{dq_A}{dt} > 0$

$i < 0$ q_A diminue : $\frac{dq_A}{dt} < 0$

Doc. 4 *Algébrisation de l'intensité du courant.*

En régime transitoire, les charges électriques q_A et q_B, ainsi que l'intensité du courant sont des fonctions du temps ; nous les noterons $q_A(t)$, $q_B(t)$ et $i(t)$.

Supposons i positif. Pendant une durée dt, l'armature B reçoit des électrons, l'armature A en perd ; cette dernière devient de plus en plus positive : sa charge électrique augmente. Entre les instants t et $t + \mathrm{d}t$, la charge positive de l'armature A s'accroît de : $\mathrm{d}q_A = q_A(t + \mathrm{d}t) - q_A(t)$.
Durant la durée dt, le courant a donc transporté la charge électrique dq_A.

- **Par définition, l'intensité i du courant correspond au débit de charges transportées, c'est-à-dire à la charge électrique transportée par unité de temps :**

$$i = \frac{\mathrm{d}q_A}{\mathrm{d}t}$$

L'intensité i s'exprime en ampère (A), avec q en coulomb (C) et t en seconde (s).

- **La charge électrique $q_A(t)$ est une fonction du temps dont $i(t)$ est la dérivée.**

- Si la fonction q_A possède une dérivée $\frac{\mathrm{d}q_A}{\mathrm{d}t} = I$ constante, alors q_A est une fonction linéaire ou affine de la forme $q_A = I \cdot t + q_0$.

Si à $t = 0$, le condensateur n'est pas chargé, alors $q_0 = 0$ et $q_A = I \cdot t$.

1.3 La capacité d'un condensateur

Chargeons un condensateur avec un courant d'intensité constante. Comment évolue la tension u_{AB} aux bornes des armatures A et B **[Doc. 5]** en fonction de la charge électrique des armatures ?

Activité 2

Existe-t-il une relation entre u_{AB} et q_A ?

- Réaliser le montage du **document 6** : il comporte un générateur de courant continu débitant un courant d'intensité constante I, réglable.
- Décharger le condensateur à l'aide de l'interrupteur poussoir P_2.
- Régler le générateur de courant continu sur $I = 100$ µA, par exemple.
- Lancer l'acquisition de la tension u_{AB} en fonction du temps en appuyant sur l'interrupteur P_1.
- Créer la variable $q_A = I \cdot t$, et tracer la courbe représentant l'évolution de q_A en fonction de u_{AB}.

1. Pourquoi prendre la précaution de décharger le condensateur avant l'acquisition ?

2. Quelle relation obtient-on entre q_A et u_{AB} ?

> Observation

Le graphique représentant q_A en fonction de u_{AB} est une droite passant par l'origine, à coefficient directeur positif **[Doc. 7]**.

> Interprétation

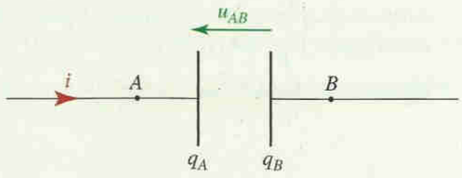
La charge q_A et la tension u_{AB} sont deux grandeurs proportionnelles.

Nous avons : $q_A = C \cdot u_{AB}$.

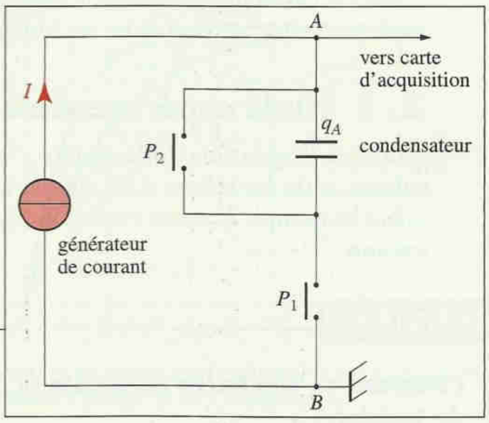
Le coefficient de proportionnalité positif C **est la capacité du condensateur.**

Si la flèche orientant le circuit arrive sur l'armature A, alors :

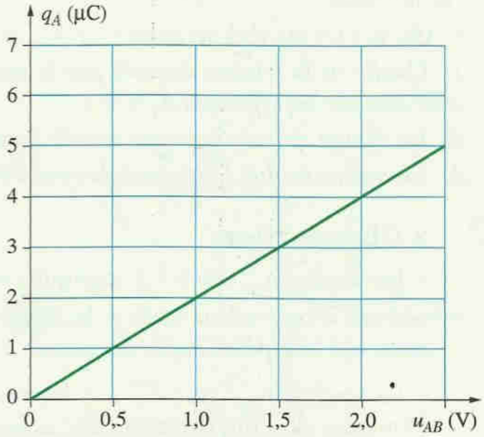
$$i = \frac{\mathrm{d}q_A}{\mathrm{d}t}.$$



Doc. 5 *En convention récepteur, la flèche représentant la tension et celle représentant l'intensité sont de sens opposés.*



Doc. 6 *Montage permettant d'effectuer l'acquisition de la tension u_{AB} aux bornes du condensateur.*



Doc. 7 *Le coefficient directeur de la droite représentant l'évolution de q_A en fonction de u_{AB} est égal à C.*

À chaque instant, la charge électrique q_A de l'armature A du condensateur est proportionnelle à la tension u_{AB} aux bornes de ses armatures A et B :

$$q_A = C \cdot u_{AB}$$

C est la capacité du condensateur ; elle s'exprime en farad (F), avec q_A en coulomb (C) et u_{AB} en volt (V).

Le farad correspond à une grande capacité. On emploie usuellement les sous-multiples : microfarad (1 µF = 10^{-6} F), nanofarad (1 nF = 10^{-9} F), picofarad (1 pF = 10^{-12} F).

> ***Pour s'entraîner : Ex. 2 et 3.***

La relation $q_A = C \cdot u_{AB}$ est une relation algébrique :
- *si $u_{AB} > 0$, alors $q_A > 0$;*
- *si $u_{AB} < 0$, alors $q_A < 0$.*

2. Quelle est la réponse d'un dipôle (*R*, *C*) à un échelon de tension ?

L'association en série d'un condensateur de capacité C et d'un conducteur ohmique de résistance R constitue un **dipôle** (R, C).

Étudions comment se charge le condensateur d'un tel dipôle lorsque nous appliquons une tension entre ses bornes.

2.1 Étude expérimentale

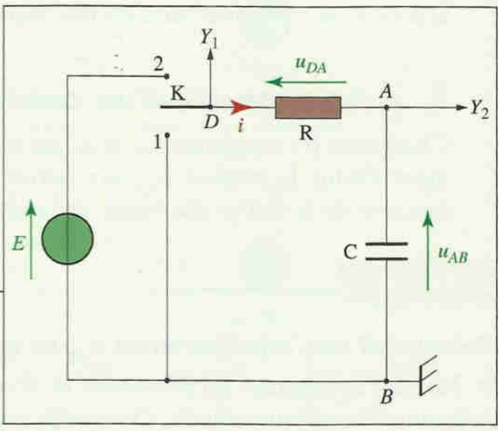
Étudions l'évolution de la charge électrique du condensateur lorsque la tension entre les bornes d'un dipôle (R, C) passe brusquement de 0 à une valeur constante E ; cette évolution de la tension est appelée un **échelon de tension**.

Activité 3

Comment se comporte un dipôle (*R*, *C*) soumis à un échelon de tension ?

- Réaliser le montage du ***document 8***. Les voies Y_1 et Y_2 sont reliées au système d'acquisition d'un ordinateur ou à un oscilloscope à mémoire.
- Basculer l'interrupteur K de la position 1 à la position 2 afin de réaliser l'acquisition.
- Afficher les courbes représentant u_{AB} et i en fonction du temps.

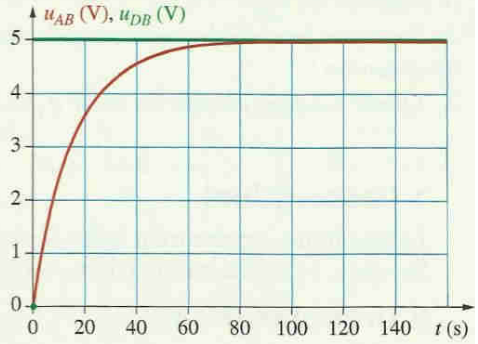
1. *Quelle est la tension détectée par la voie Y_1 ? celle détectée par la voie Y_2 ? celle obtenue en affichant $Y_1 - Y_2$?*
2. *La charge du condensateur est-elle instantanée ?*
3. *Comment évolue l'intensité du courant dans le dipôle (R, C) ?*



Doc. 8 *Montage permettant d'étudier la charge d'un dipôle (R, C) soumis à un échelon de tension.*

> Observation

- La tension u_{DB} (voie Y_1) appliquée au dipôle (R, C) passe quasi instantanément d'une valeur nulle à la valeur E correspondant au palier observé **[Doc. 9]** : le dipôle (R, C) est soumis à un échelon de tension.
- La tension u_{AB} (voie Y_2) aux bornes du condensateur est nulle avant la fermeture de l'interrupteur. Elle augmente ensuite progressivement de la valeur nulle jusqu'à la valeur limite E (fin de la charge). **Cette tension décrit l'évolution de la charge du condensateur** (au coefficient constant C près) puisque $q_A = C \cdot u_{AB}$.



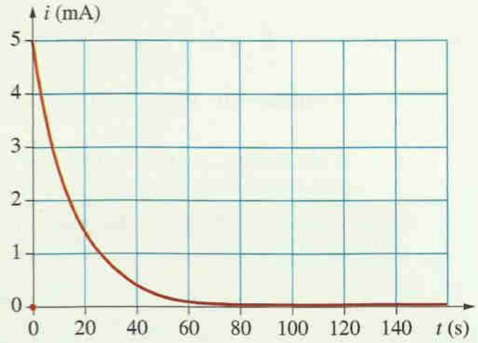
Doc. 9 *Évolution des tensions u_{DB} aux bornes du dipôle (R, C) (voie Y_1) et u_{AB} aux bornes du condensateur en charge (voie Y_2).*

La différence $Y_1 - Y_2$ donne la tension aux bornes du conducteur ohmique :

$$u_{DB} - u_{AB} = u_{DA} = R \,.\, i,$$

soit **l'évolution de l'intensité *i* du courant** (au coefficient constant R près). D'après la courbe du **document 10**, l'intensité i du courant est nulle avant la fermeture de l'interrupteur et égale à $\dfrac{E}{R}$ juste après la fermeture. Cette intensité décroît ensuite jusqu'à zéro.

Le condensateur d'un dipôle (*R*, *C*), soumis à un échelon de tension, ne se charge pas instantanément : la charge d'un condensateur est un phénomène transitoire.



Doc. 10 *Évolution de l'intensité i du courant dans le dipôle (R, C).*

2.2 La constante de temps

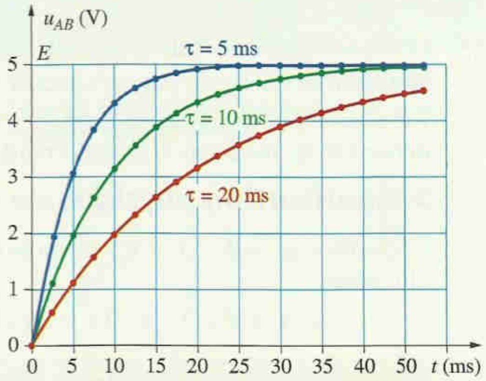
Selon le dipôle (R, C) étudié, la tension u_{AB} aux bornes des armatures tend plus ou moins rapidement vers sa valeur limite E **[Doc. 11]**. De même, la charge électrique q_A, proportionnelle à la tension u_{AB}, tend plus ou moins rapidement vers sa valeur limite $q_{A\,\max} = C \,.\, E$.

Quels paramètres influent sur le phénomène de charge d'un condensateur ?

> Reprenons l'activité précédente.

- Au même condensateur, associons un conducteur ohmique de résistance plus grande : le condensateur se charge plus lentement.
- Au même conducteur ohmique, associons un condensateur de plus grande capacité : le condensateur se charge plus lentement **[Doc. 11]**.

La durée de la charge du condensateur d'un dipôle (*R*, *C*) augmente quand la valeur du produit *R* . *C* augmente.



Doc. 11 *La charge d'un condensateur est plus lente quand le produit R . C = τ augmente.*

> Procédons à une analyse dimensionnelle du produit $R \,.\, C$ en raisonnant sur les unités :

$R = \dfrac{U}{I}$ s'exprime en ohm (Ω), équivalent à V . A^{-1} ;

$C = \dfrac{Q}{U} = I \,.\, \dfrac{t}{U}$ s'exprime en farad (F), équivalent à A . s . V^{-1}.

Finalement : $R \,.\, C$ s'exprime en V . A^{-1} . A . s . V^{-1}, soit en seconde (s).

Le produit $R \,.\, C = \tau$, homogène à une durée, est la constante de temps du dipôle (*R*, *C*).
τ s'exprime en seconde (s), *R* en ohm (Ω) et *C* en farad (F).

2.3 Étude théorique

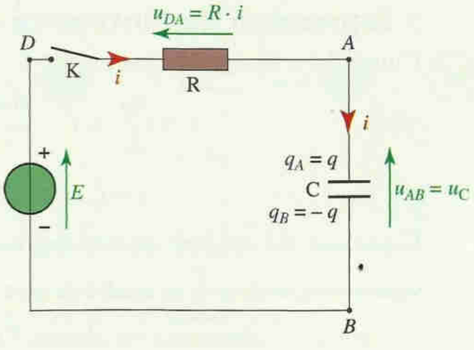
Le condensateur étant orienté de l'armature A vers l'armature B, pour alléger les notations, nous noterons désormais la charge du condensateur $q_A = q$ et la tension à ses bornes $u_{AB} = u_C$.

> Équation différentielle

Reprenons le circuit électrique utilisé lors de l'étude de la charge du condensateur **[Doc. 12]** :

La loi d'additivité des tensions donne : $E = u_{DA} + u_{AB}$.

Avec $u_{DA} = R \,.\, i$, et $q = C \,.\, u_C$, nous avons : $i = \dfrac{\mathrm{d}q}{\mathrm{d}t} = C \,.\, \dfrac{\mathrm{d}u_C}{\mathrm{d}t}$.



Doc. 12 *Schéma simplifié du circuit de charge du condensateur.*

Finalement : $E = R \cdot C \cdot \dfrac{du_C}{dt} + u_C$, soit $E = \tau \cdot \dfrac{du_C}{dt} + u_C$.

Nous reconnaissons une équation différentielle dans laquelle apparaît u_C, fonction du temps, et sa dérivée $\dfrac{du_C}{dt}$.

La tension aux bornes du condensateur d'un dipôle (R, C) soumis à un échelon de tension (0, E) obéit à l'équation différentielle :

$$E = \tau \cdot \frac{du_C}{dt} + u_C$$

avec $\tau = R \cdot C$, la constante de temps (en s).

> Solution de l'équation différentielle

On montre, en mathématique, que la solution de cette équation est :

$$u_C = E\left(1 - e^{-\frac{t}{\tau}}\right).$$

En portant les expressions $u_C = E\left(1 - e^{-\frac{t}{\tau}}\right)$ et $\dfrac{du_C}{dt} = \dfrac{E}{\tau} \cdot e^{-\frac{t}{\tau}}$ dans l'équation différentielle à laquelle obéit u_C, nous constatons qu'elle est vérifiée.

Par ailleurs, nous obtenons bien $u_C = 0$ à $t = 0$ (charge électrique nulle au départ) et u_C tend vers E quand t tend vers l'infini (fin de la charge).

> Signification physique de τ

L'équation $u_C = E \cdot \left(1 - e^{-\frac{t}{\tau}}\right)$ montre qu'à l'instant $t = \tau = R \cdot C$, nous obtenons :

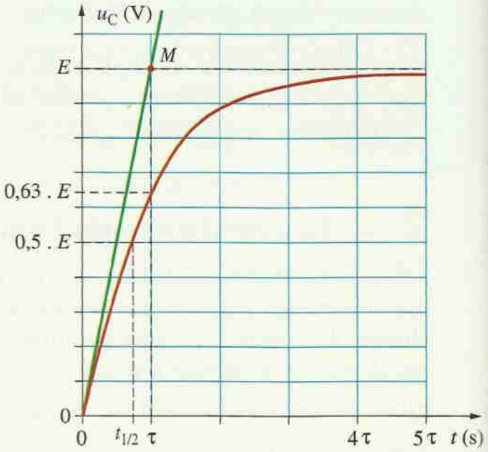
$$u_C(\tau) = E \cdot (1 - e^{-1}) = 0{,}63 \cdot E \quad \text{et} \quad q(\tau) = 0{,}63 \cdot C \cdot E.$$

La constante de temps τ donne l'ordre de grandeur de la durée de la charge du condensateur.
Après une durée égale à τ, la charge du condensateur atteint 63 % de sa valeur maximale.
Après une durée égale à 5 τ, le condensateur est chargé à 99 %.

La durée $t_{1/2}$ au bout de laquelle $u_C = \dfrac{E}{2}$ est telle que $t_{1/2} = \tau \cdot \ln 2$.

Nous retrouvons une durée caractéristique analogue à la demi-vie d'un échantillon radioactif.

La constante τ peut être déterminée graphiquement [**Doc. 13**].



Doc. 13 *Le coefficient directeur de la tangente en chaque point de la courbe a pour valeur celle de la dérivée de u_C, fonction du temps :* $\dfrac{du_C}{dt} = \dfrac{E}{\tau} \cdot e^{-\frac{t}{\tau}}$.

À $t = 0$, la pente de la tangente est : $\dfrac{du_C}{dt} = \dfrac{E}{\tau}$.

L'équation de la tangente à la date $t = 0$ est : $u_C = \dfrac{E}{\tau} \cdot t$. *Cette tangente coupe l'asymptote $u_C = E$ à l'instant $t = \tau$ (point M).*

> Expression de l'intensité du courant

L'intensité i du courant vaut :

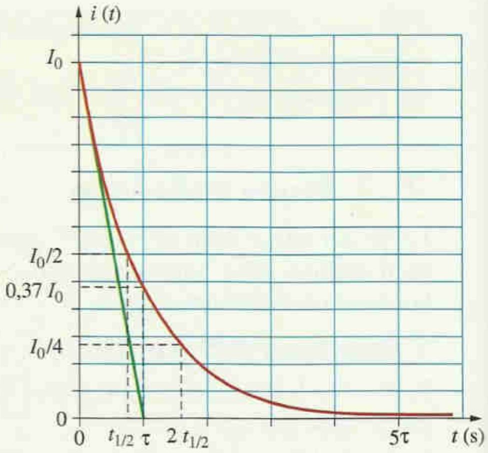
$$i = \frac{dq}{dt} = C \cdot \frac{du_C}{dt} = C \cdot \frac{E}{\tau} \cdot e^{-\frac{t}{\tau}}$$

soit : $$i = I_0 \cdot e^{-\frac{t}{\tau}}, \text{ avec } I_0 = \frac{E}{R}.$$

L'intensité du courant décroît exponentiellement avec le temps depuis sa valeur initiale $I_0 = \dfrac{E}{R}$ et tend vers zéro lorsque t tend vers l'infini. [**Doc. 14**].

Lorsque le condensateur est chargé, l'intensité du courant est nulle.

> Pour s'entraîner : Ex. 4 et 6



Doc. 14 *Au bout du temps τ, l'intensité est égale à 37 % de sa valeur initiale ; au bout d'une durée $t_{1/2}$, elle est égale à 50 % de sa valeur initiale.*

3. Quelle est l'énergie stockée dans un condensateur ?

Un condensateur peut être utilisé pour stocker de l'énergie.

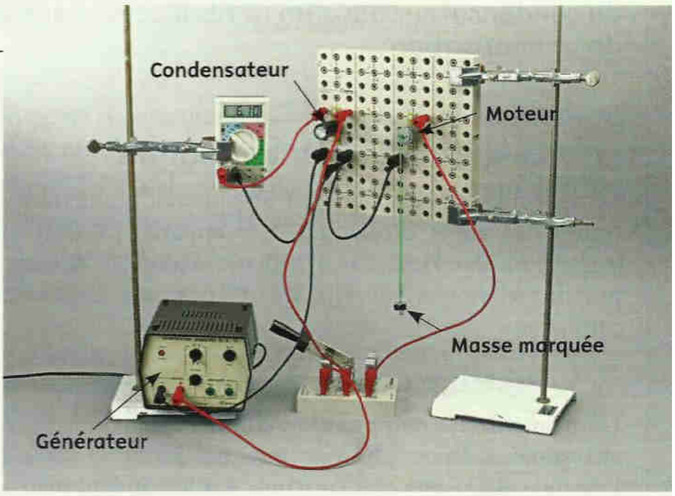
Activité 4

Comment stocker de l'énergie dans un condensateur?

- Réaliser le montage des **documents 15 et 16**.
- Charger le condensateur en plaçant le commutateur en position 1.
- Basculer le commutateur en position 2, le condensateur est alors connecté au moteur.

1. Comment évolue la tension aux bornes du condensateur?

2. Quels sont les différents transferts d'énergie lors de cette expérience?



Doc. 15 *Le moteur qui soulève la charge reçoit l'énergie électrique du condensateur, de grande capacité, qui se décharge.*

> Observation

Lorsque le commutateur est en position 1, le condensateur se charge instantanément.

Lorsque le commutateur est placé en position 2, le moteur tourne et soulève la masse marquée. La tension aux bornes du condensateur décroît : le condensateur se décharge.

> Interprétation

Le condensateur chargé possède de l'énergie. Celle-ci est transmise au moteur qui, effectuant un travail mécanique, augmente l'énergie potentielle de la masse suspendue.

Au cours de la charge, un condensateur emmagasine de l'énergie qu'il restitue lors de la décharge.

On montre que l'énergie électrique **emmagasinée** E_e dépend de la capacité C du condensateur et de sa charge électrique q (ou de la tension u_C entre ses armatures).

L'énergie électrique stockée par un condensateur est :

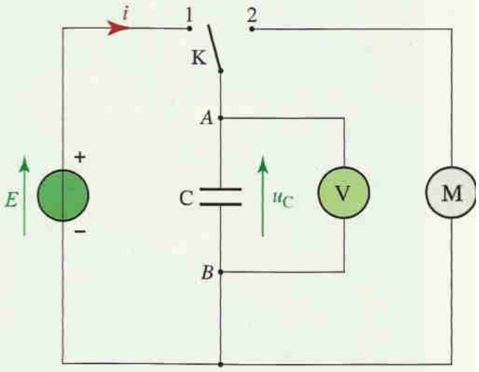
$$E_e = \frac{1}{2} \cdot C \cdot u_C^2 = \frac{1}{2} \cdot \frac{q^2}{C}.$$

E_e s'exprime en joule (J) avec C en farad (F), u_C en volt (V) et q en coulomb (C).

Le stockage ou le déstockage de l'énergie ne peut pas se faire instantanément ; la puissance serait alors infinie. L'énergie ne subit pas de discontinuité.

D'après la formule $E_e = \frac{1}{2} \cdot C \cdot u_C^2$, la tension u_C (ou la charge q) aux bornes d'un condensateur ne subit pas de discontinuité.

Dans le cas du flash (voir l'*activité préparatoire B*, page 133), la décharge est très rapide, la puissance électrique fournie est importante.



Doc. 16 *Schéma du montage correspondant à l'expérience du* **document 15**.

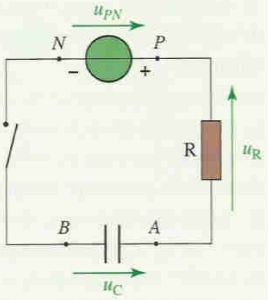
Exercices du chapitre Physique 6 : Le dipôle (R, C)

Applications directes

Étudier le comportement d'un condensateur dans un circuit électrique

(§ 1 du cours)

1. Étudier la charge électrique d'un condensateur



Le condensateur du circuit représenté ci-contre est initialement déchargé. On ferme le circuit à une date prise comme origine des temps.

Parmi les affirmations suivantes, lesquelles sont exactes ?

a. $u_C = 0$ à $t = 0$;

b. $u_R = 0$ à $t = 0$;

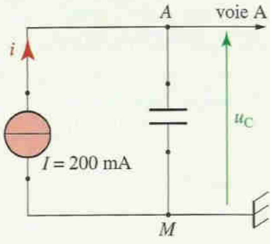
c. $u_R = U_{PN}$ à $t = 0$.

d. Le courant électrique circule de *P* vers *A* dans le circuit.

e. Le courant s'établit progressivement dans le circuit d'une valeur nulle à sa valeur maximale.

f. Lorsque le condensateur est chargé, $u_C = U_{PN}$.

2. Étudier la charge électrique d'un condensateur à intensité constante

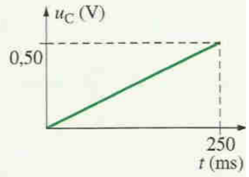


Doc. 1

On souhaite déterminer la capacité d'un condensateur.

Pour cela, on utilise le montage représenté sur le ***document 1***. Le générateur est un générateur de courant : il débite un courant d'intensité constante $i = I$.

Un système d'acquisition permet d'obtenir les variations de la tension u_C en fonction du temps **[*Doc. 2*]**.



Doc. 2

1. Quelle est la relation entre l'intensité *I* du courant, la charge électrique q_A portée par l'armature *A* du condensateur et la durée *t* de charge ?

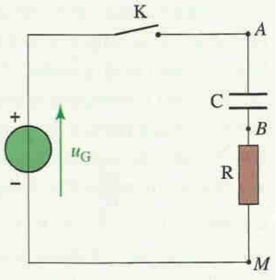
2. Quelle est la relation liant la charge électrique q_A, la capacité *C* du condensateur et la tension u_{AM} à ses bornes ?

3. Déterminer la valeur de la charge q_A à $t = 250$ ms.

4. Quelle est la valeur de la capacité *C* du condensateur ?

3. Utiliser la loi d'additivité des tensions

On souhaite réaliser l'étude de la charge d'un condensateur initialement déchargé **[*Doc. 1*]**.

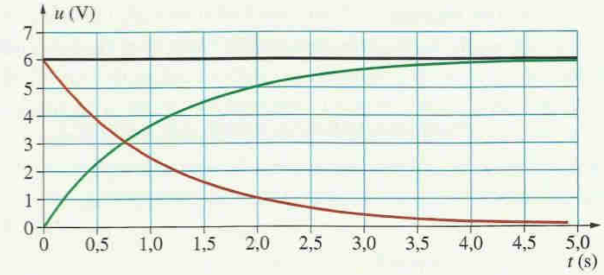


Doc. 1

Un système d'acquisition relié à un ordinateur permet d'acquérir simultanément la tension u_G ($u_G > 0$) aux bornes du générateur, la tension u_{AB} aux bornes du condensateur et la tension u_{BM} aux bornes du conducteur ohmique. À la date $t = 0$, on ferme l'interrupteur K.

1. Recopier le schéma et représenter les segments fléchés correspondant aux tensions u_G, u_{AB} et u_{BM}.

2. On obtient le graphique du ***document 2***.



Doc. 2

Associer chaque courbe à la tension correspondante en justifiant la réponse.

3. Quelle est la relation entre les tensions u_G, u_{AB} et u_{BM} ?

4. En utilisant le graphique, vérifier la relation précédente à la date $t = 2$ s.

Étudier la réponse d'un dipôle (*R*, *C*) à un échelon de tension

(§ 2 du cours)

4. Connaître l'évolution de l'intensité du courant de charge d'un condensateur

Dans un circuit en série, on place un générateur de tension continue, un interrupteur, un conducteur ohmique et un condensateur. Ce dernier étant déchargé, on ferme le circuit.

Quelles sont les affirmations exactes ?

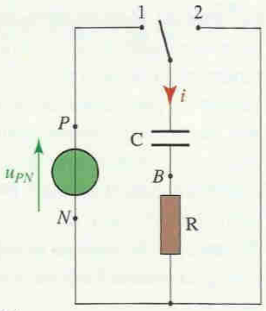
a. L'intensité du courant électrique est constante durant la charge du condensateur.

b. L'intensité du courant électrique est maximale en valeur absolue au début de la charge du condensateur.

c. L'intensité du courant électrique est constante et non nulle à la fin de la charge du condensateur.

5. Repérer la charge et la décharge d'un condensateur

On réalise le montage du document ci-après comportant un dipôle (*R*, *C*). On étudie les variations de la tension aux bornes du condensateur ainsi que les variations de l'intensité du courant dans le circuit lors de la charge, puis lors de la décharge du condensateur.



Le condensateur est initialement déchargé. À la date $t = 0$, l'interrupteur est basculé en position 1.

Un dispositif informatisé permet d'acquérir simultanément la tension u_{AB} aux bornes du condensateur et u_{BN} aux bornes du conducteur ohmique.

Données : $U_{PN} = 6{,}0$ V ; $R = 2\,000\ \Omega$.

1. Indiquer, en justifiant la réponse, laquelle de ces tensions u_{AB} ou u_{BN} représente à un coefficient constant près :

a. la charge q_A de l'armature *A* du condensateur ;

b. l'intensité *i* du courant.

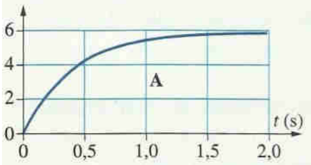
2. Quel est, parmi les graphiques suivants (**A**, **B**, **C** et **D**), celui qui correspond :

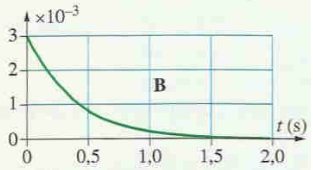
a. à la tension u_{AB} aux bornes du condensateur lors de la décharge ;

b. à la tension u_{AB} aux bornes du condensateur lors de la charge ;

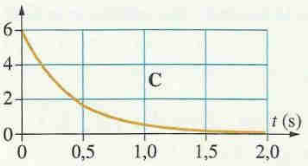
c. à l'intensité *i* du courant dans le circuit lors de la charge ;

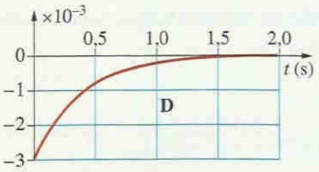
d. à l'intensité *i* du courant dans le circuit lors de la décharge ?





Exercices du chapitre Physique 6 : Le dipôle (R, C)





Connaître l'expression de l'énergie emmagasinée

(§ 3 du cours)

7. Calculer l'énergie emmagasinée par un condensateur

1. Le flash d'un appareil photographique comporte un condensateur de capacité $C = 2,0$ F chargé sous la tension de 6,0 V.

Calculer :

a. l'énergie emmagasinée par ce condensateur ;

b. la valeur absolue de la charge portée par chacune de ses armatures.

c. Lors de l'émission du flash, ce condensateur se décharge en 0,10 ms. Quelle est la puissance électrique mise en jeu ?

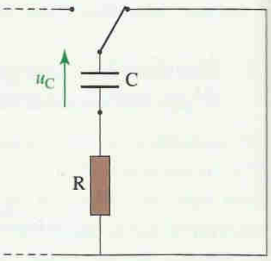
2. a. Le stockage ou le déstockage de l'énergie d'un condensateur peut-il se faire instantanément ? Pourquoi ?

b. Justifier alors pourquoi la tension aux bornes d'un condensateur ne subit pas de discontinuité.

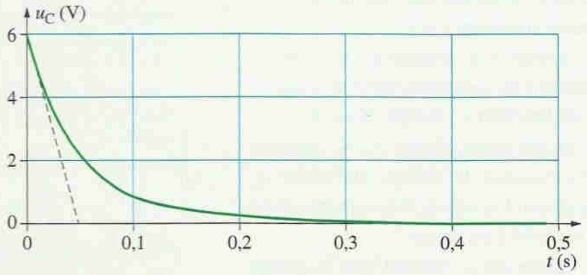
8. Calculer l'énergie dissipée lors de la décharge

Un condensateur de capacité $C = 100$ µF, initialement chargé, se décharge dans une résistance $R = 500\ \Omega$, à partir d'une date qui sera prise pour origine **[Doc. 1]**.

Un système d'acquisition permet d'obtenir la tension u_C en fonction du temps **[Doc. 2]**.



Doc. 1



Doc. 2

1. Calculer la valeur de la constante de temps τ du dipôle (R, C).

2. Vérifier graphiquement sa valeur.

3. Quelle est la valeur de la tension initiale u_C (0) aux bornes du condensateur ?

4. Quelle est la valeur de l'énergie initiale du condensateur ?

5. Quelle est la valeur de l'énergie finale du condensateur ?

6. Calculer la valeur de l'énergie dissipée lors de la décharge complète. Sous quelle forme s'est dissipée cette énergie ?

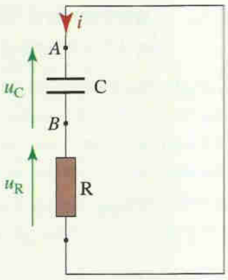
Utilisation des acquis

10. Décharge d'un condensateur : établissement de l'équation différentielle

(voir l'exercice résolu 2)

Un condensateur initialement chargé (u_C (0) = 6,0 V) est placé dans le circuit ci-après. À la date $t = 0$, on ferme l'interrupteur.

Données : $R = 2000\ \Omega$; $C = 200$ µF.



1. Établir une relation entre les tensions u_C et u_R.

2. Quelle est la relation entre i et u_C ?

3. Établir l'équation différentielle vérifiée par u_C.

4. Vérifier que l'expression $u_C(t) = 6\text{e}^{-\frac{t}{\tau}}$ est solution de l'équation différentielle. En déduire l'expression de τ. SOS

5. Calculer la constante de temps τ du dipôle (R, C).

6. Quelle est l'expression de i, en fonction du temps t, de $u_C(0)$, de R et de C ?

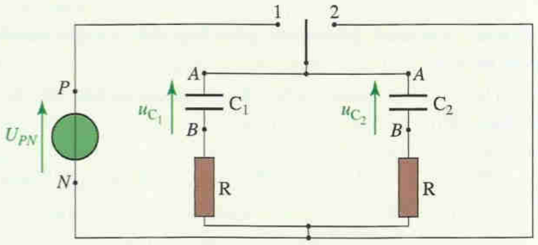
7. Calculer $i(0)$, valeur de l'intensité du courant à $t = 0$.

8. Lorsque t tend vers l'infini, quelle est la valeur de u_C ? de i ?

9. Tracer l'allure des courbes représentant $u_C(t)$ et $i(t)$.

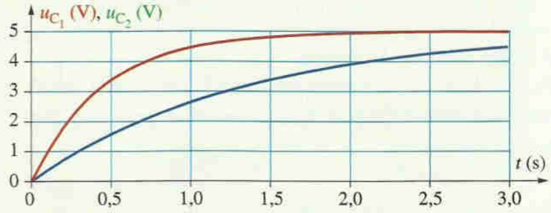
11. Charge de deux condensateurs

Le montage du ***document 1*** permet, lorsque le commutateur est en position 1, de charger simultanément deux condensateurs de capacités C_1 et C_2.



Doc. 1

Les deux conducteurs ohmiques ont la même résistance $R = 2,2$ kΩ. Un système d'acquisition permet d'enregistrer l'évolution des tensions $u_{C_1}(t)$ et $u_{C_2}(t)$ **[Doc. 2]**.



Doc. 2

1. Les deux condensateurs sont-ils chargés à la fin de l'acquisition ?

2. En déduire la valeur de la tension aux bornes du générateur.

3. La tension $u_C(t)$ aux bornes d'un condensateur lors de la charge est : $u_C(t) = E \cdot \left(1 - \text{e}^{-\frac{t}{\tau}}\right)$ avec E la tension au bornes du générateur. Quelle est la valeur de la tension $u_C(\tau)$?

4. Déterminer les constantes de temps τ_1 et τ_2 de chacun des dipôles (R, C_1) et (R, C_2).

5. Quelles sont les capacités C_1 et C_2 des condensateurs ?

6. La proposition suivante est-elle correcte ?

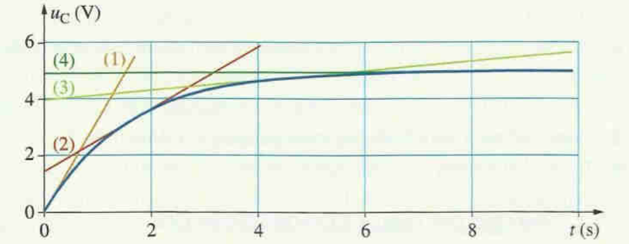
Plus la capacité d'un condensateur est grande, plus il se charge rapidement.

12. Construire la courbe $i(t)$ à partir de la courbe $u_C(t)$

L'étude expérimentale de la charge d'un condensateur, de capacité C, par un échelon de tension, permet d'obtenir la courbe représentant la tension u_C à ses bornes en fonction du temps. On se propose de déterminer la courbe représentant l'intensité i du courant à partir du graphe de u_C.

On a tracé quatre tangentes à la courbe à quatre dates différentes.

Exercices du chapitre Physique 6 : Le dipôle (R, *C*)

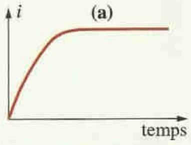


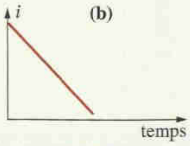
1. Quelle est la relation entre i, u_C et C ?

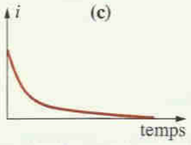
2. Quel intérêt peut présenter le tracé des tangentes à la courbe $u_C(t)$?

3. Comment évoluent les pentes des tangentes à cette courbe au cours du temps ?

4. Parmi les courbes suivantes **(a)**, **(b)** et **(c)**, quelle est celle qui correspond à $i(t)$?



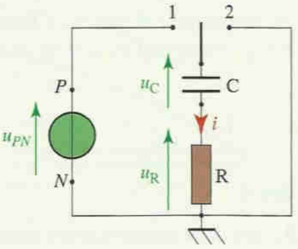




13. Étudier la continuité et la non-continuité des grandeurs

On réalise le montage du ***document 1*** afin d'étudier la charge, puis la décharge d'un condensateur dans un circuit (*R*, *C*).

Données : $R = 2{,}0\ \text{k}\Omega$; $C = 470\ \mu\text{F}$; $u_{PN} = 6{,}0$ V.

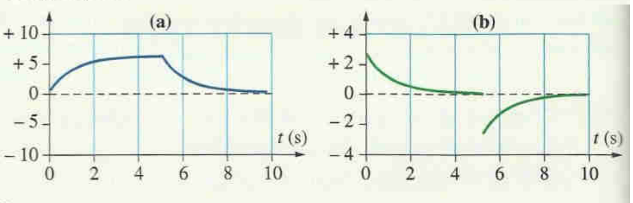


Doc. 1

1. Reproduire le schéma et représenter les branchements permettant d'acquérir la tension u_C aux bornes du condensateur et la tension u_R aux bornes du conducteur ohmique.

2. On se propose d'étudier l'évolution de l'intensité i du courant dans le circuit. Quel est le calcul à programmer dans le logiciel pour cette étude ?

3. Les courbes $i(t)$ et $u_C(t)$ ont été imprimées, mais malencontreusement les grandeurs portées en ordonnées sont effacées [***doc. 2***]. On se propose donc de retrouver chaque courbe par des considérations énergétiques.



Doc. 2

Quel est le graphique dont la grandeur portée en ordonnée évolue de manière continue ?

4. a. Quelle est l'expression de l'énergie E_e emmagasinée dans le condensateur ?

b. Pourquoi l'énergie E_e ne subit-elle pas de discontinuité ?

c. En déduire le graphique correspondant à u_C.

5. Justifier l'allure du graphique représentant $i(t)$.

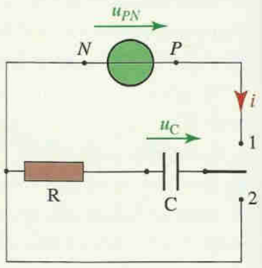
14. Étude énergétique de la charge d'un dipôle (*R*, *C*)

On réalise le montage du ***document 1*** pour étudier les transferts d'énergie lors de la charge du condensateur d'un dipôle (*R*, *C*).

Initialement en position 2, le commutateur est basculé en position 1 à la date $t = 0$.

Grâce à un système informatisé, on réalise l'acquisition de la tension $u_C(t)$ aux bornes du condensateur.

Données : $R = 2\,000\ \Omega$; $C = 400\ \mu\text{F}$.



Doc. 1

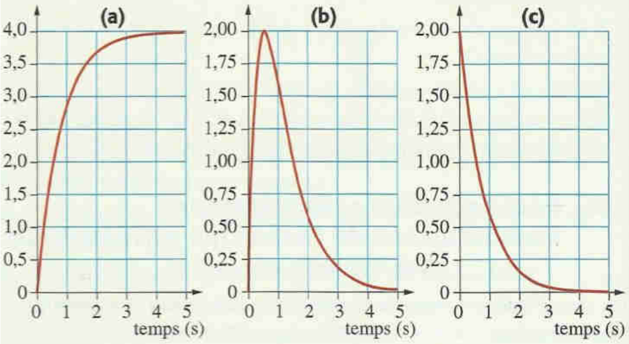
1. Un logiciel de traitement de données permet, à partir de la tension $u_C(t)$, de tracer $i(t)$ et la puissance $\mathcal{P}(t)$ électrique transférée au condensateur.

a. Quelle est la relation entre $i(t)$ et $u_C(t)$?

b. Quelle est la relation permettant de calculer $\mathcal{P}(t)$, à partir de $u_C(t)$ et $i(t)$?

c. Rappeler la relation permettant de calculer $E_e(t)$, l'énergie acquise par le condensateur.

2. Le ***document 2*** représente trois courbes sans indications de la grandeur représentée en ordonnée.



Doc. 2

a. Attribuer à chacune des grandeurs, $u_C(t)$, $i(t)$ et $\mathcal{P}(t)$, la courbe qui lui correspond.

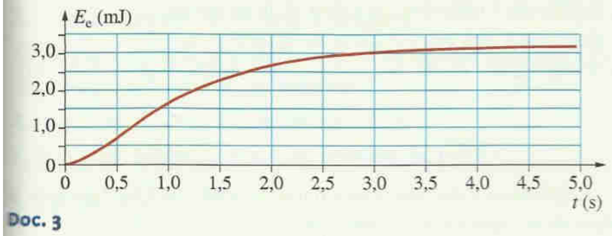
b. À quelle date peut-on considérer que le condensateur est chargé ?

c. Quelle est la valeur maximale de u_C sachant que sur le graphe représentant cette garandeur, la tension est exprimée en volt ?

d. Déterminer graphiquement la constante de temps du dipôle (*R*, *C*). Comparer cette valeur à la valeur théorique $\tau = R \cdot C$.

3. L'énergie E_e acquise par le condensateur au cours du temps peut être calculée par : $E_e = \int_0^t \mathcal{P}(t) \cdot dt$. Le ***document 3*** représente le résultat de ce calcul.

a. Déterminer graphiquement la valeur de l'énergie E_e emmagasinée par le condensateur lorsque la charge est terminée.



Doc. 3

b. Calculer, à partir des données, l'énergie emmagasinée par le condensateur. Comparer les deux valeurs.

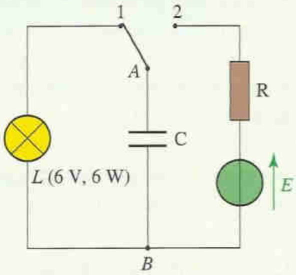
Exercices du chapitre Physique 6 : Le dipôle (R, C)

15. Comment fonctionne le flash d'un appareil photographique ?

(voir l'activité préparatoire B)

Un appareil photographique jetable avec flash incorporé est alimenté par des piles électriques. À l'intérieur de l'appareil, on observe un circuit électronique qui comporte notamment un condensateur et un conducteur ohmique. Lors de la prise d'une photographie avec flash, le condensateur emmagasine de l'énergie fournie par les piles pendant quelques secondes, puis la restitue dans une lampe en moins de 0,1 ms. La lampe émet alors un éclair lumineux intense.

On peut modéliser le principe du flash par le schéma ci-contre.



Données :

$C = 3{,}3$ mF ; $R = 2{,}2$ kΩ ; $E = 6$ V.

1. Sur quelle position doit être basculé le commutateur afin que le condensateur puisse se charger ?

2. Quelle est la constante de temps de charge τ_C du dipôle (R, C) ?

3. Quelle est l'énergie E_e emmagasinée par le condensateur à la fin de la charge ?

4. Le commutateur est basculé maintenant en position 1.

a. La puissance nominale de la lampe et la tension nominale à ses bornes sont reliées par la relation $\mathcal{P} = \frac{U^2}{r}$ avec r, la résistance interne de la lampe.

Évaluer la valeur de la résistance de la lampe.

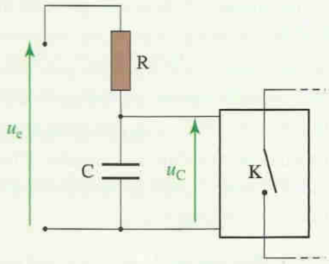
b. Le condensateur se décharge dans la lampe. Quelle est la valeur de la constante de temps τ_D de la décharge ?

5. En admettant que l'énergie emmagasinée dans le condensateur soit fournie sur une durée égale à $\Delta t = \tau_D$, calculer la puissance moyenne $\mathcal{P}_{moy}$ fournie à la lampe.

Pourquoi la lampe émet-elle un éclair lumineux intense ? SOS

16. À quoi ce montage peut-il bien servir ?

Le montage, schématisé ci-dessous, permet de commander le fonctionnement d'un interrupteur électronique K qui est inséré dans un circuit non représenté.



Le condensateur a une capacité $C = 0{,}10$ F et le conducteur ohmique a une résistance $R = 100$ Ω. La tension d'entrée u_e est imposée par un générateur. Elle est initialement égale à 12 V.

L'interrupteur électronique K est fermé lorsque la tension qui lui est appliquée est comprise entre 12 V et 3,5 V ; il est ouvert lorsque cette tension devient inférieure à 3,5 V. On suppose que l'interrupteur électronique ne perturbe pas la cellule (R, C).

1. Le générateur 12 V étant branché depuis longtemps, quelle est la valeur de la tension u_C aux bornes du condensateur et quel est l'état de l'interrupteur K ?

2. À l'instant $t = 0$, on remplace le générateur par un fil.

a. Quelle est la valeur initiale de la tension u_C ?

b. Dessiner l'allure de la courbe d'évolution de la tension u_C.

c. Calculer la constante de temps τ du dipôle (R, C).

d. Montrer qu'à un instant t_1 que l'on calculera, l'état de l'interrupteur K change.

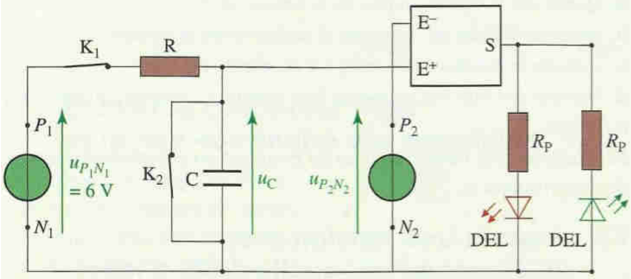
3. Imaginer une utilisation d'un tel montage en complétant le circuit de l'interrupteur K. SOS

18. Déclencher une alarme

On se propose de modéliser le déclenchement d'une alarme d'appartement.

Lorsque l'utilisateur rentre chez lui, après l'ouverture de la porte d'entrée, il doit disposer d'un temps suffisant pour désactiver le dispositif. Ce temps écoulé, l'alarme doit se déclencher.

Pour simplifier le montage, le fonctionnement de l'alarme est simulé par l'éclairage de diodes électroluminescentes [Doc. 1].



Doc. 1

L'interrupteur K₁ met l'alarme sous tension. Lors de la fermeture de la porte de l'appartement, l'interrupteur K₂ est fermé. L'ouverture de la porte ouvre l'interrupteur K₂.

Un dispositif électronique permet de comparer la tension u_C à une tension de référence $u_{P_2N_2} > 0$ V que l'on devra déterminer :

- si $u_{P_2N_2} > u_C$, alors la DEL verte brille : l'alarme n'est pas déclenchée ;
- si $u_C > u_{P_2N_2}$, alors la DEL rouge brille : l'alarme est déclenchée.

1. L'alarme est sous tension. La porte de l'appartement est fermée.

a. Quelle est la position de l'interrupteur K₁ ? de l'interrupteur K₂ ?

b. Quelle est la valeur de la tension u_C ?

c. Quelle DEL brille ?

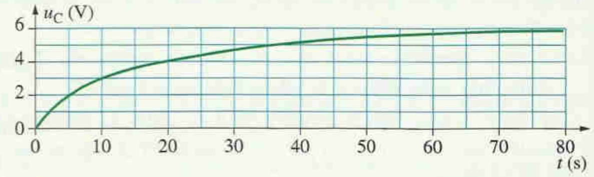
2. L'alarme est sous tension. On ouvre la porte de l'appartement.

a. Quelle est la position de l'interrupteur K₂ ?

b. Comment évolue la tension u_C ?

c. Quelle DEL brille lorsque u_C devient supérieure à $u_{P_2N_2}$?

3. Un système d'acquisition permet d'obtenir la tension u_C en fonction du temps lors de sa charge [Doc. 2].



Doc. 2

On souhaite une temporisation de 50 s avant que l'alarme ne se déclenche.

a. Quelle est, à cette date, la valeur de la tension u_C ?

b. Quelle doit être alors la valeur de la tension $u_{P_2N_2}$?

4. L'expression de la tension u_C en fonction du temps est :

$$u_C(t) = 6 \times \left(1 - e^{-\frac{t}{\tau}}\right).$$

a. Déterminer graphiquement la valeur de la constante de temps τ.

b. La résistance R du conducteur ohmique vaut 100 Ω. En déduire la valeur de la capacité du condensateur.

c. Pour une même valeur de $u_{P_2N_2}$, on souhaite une temporisation supérieure à 50 s. Comment modifier la capacité du condensateur ?

Physique 7 : Le dipôle (R, L)

Activités préparatoires

A. Un composant électrique : la bobine

▲ *Joseph Henry, ingénieur et physicien américain (1797-1878).*

Joseph Henry, physicien américain, mit en évidence les phénomènes liés à la présence des bobines dans un circuit électrique.
Il expérimenta et améliora l'électroaimant inventé en 1823 par l'Anglais William Sturgeon. En 1831, il fabriqua le premier télégraphe électromagnétique, utilisant des relais. Il conçut et construisit également l'un des premiers moteurs électriques.
En 1832, en son honneur, on attribua le nom de henry à l'unité d'inductance d'une bobine.

1. *Quel est le composant commun à un électroaimant, un relais et un moteur électrique ?*
2. *Quelle est l'unité d'inductance d'une bobine ?*

> Voir § 2.1 du cours, p. 158, et exercice 3, p. 170

300 - 300
600 Wdg
0,9A

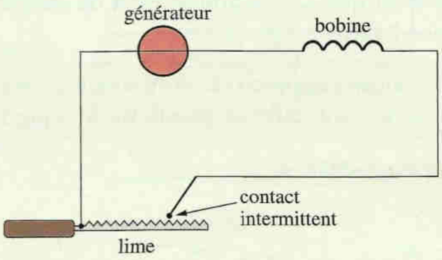
Diverses bobines. ▶

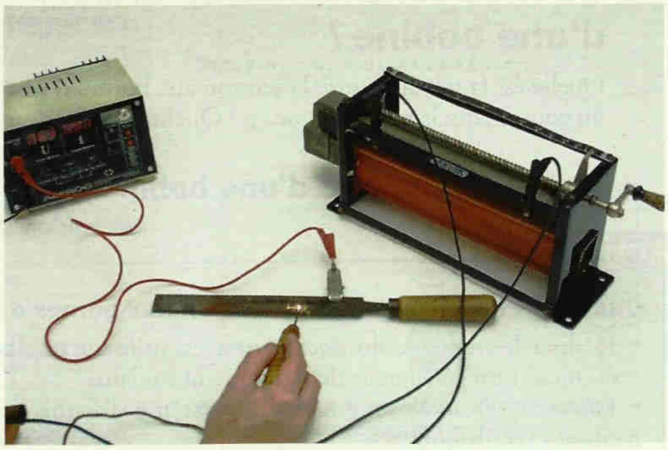
B. Étincelle de rupture

Le circuit schématisé ci-contre comporte un générateur, une bobine et une lime.
Lorsqu'on déplace une pointe métallique sur la lime, on produit une succession de fermetures et d'ouvertures du circuit : des étincelles apparaissent.
Lorsqu'on ne déplace plus la pointe, les étincelles disparaissent.
Ces étincelles, observées et interprétées par J. Henry, sont à l'origine de la détérioration des interrupteurs, des relais...

1. *Pourquoi dit-on que ce phénomène s'observe en régime transitoire ?*
2. *À quelle condition une étincelle apparaît-elle entre deux conducteurs séparés par de l'air ?*

> Voir § 2.2 du cours, p. 159, et exercice 8, p. 171

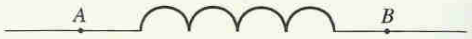




Quelle est l'influence d'une bobine dans un circuit électrique ?

Physique 7 : Le dipôle (R, L)

En classe de Première, nous avons utilisé des bobines [Doc. 1] parcourues par des courants pour produire des champs magnétiques. Les bobines peuvent avoir d'autres applications que nous étudions dans ce chapitre.



Doc. 1 *Symbole d'une bobine.*

1. Quelle est l'influence d'une bobine dans un circuit électrique ?

Des bobines sont utilisées dans de nombreux circuits électroniques. Quelle est leur influence sur le courant ?

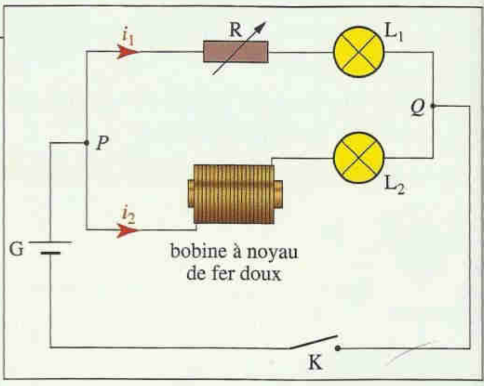
Activité 1

Comment s'établit le courant dans un circuit comportant une bobine ?

- Mesurer à l'ohmmètre la valeur de la résistance r de la bobine à noyau de fer.
- Réaliser le montage du **document 2** ; ajuster la valeur de la résistance R pour qu'elle soit égale à r. Les lampes L_1 et L_2 sont identiques.
- Fermer l'interrupteur K et observer l'éclat des lampes.

1. Les deux lampes brillent-elles instantanément ?

2. Comparer leurs éclats au bout de quelques secondes.



Doc. 2 *Schéma du montage de l'expérience permettant d'illustrer l'influence d'une bobine dans un circuit.*

> Observation et interprétation

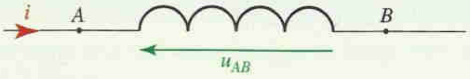
La lampe L_1 brille aussitôt après la fermeture de l'interrupteur, alors qu'il faut quelques instants pour que la lampe L_2 brille normalement, avec le même éclat que L_1. L'établissement du courant dans une branche comportant une bobine est progressif.

Une bobine s'oppose transitoirement à l'établissement du courant dans un circuit. Son effet se manifeste lorsque l'intensité du courant varie.

> ***Pour s'entraîner : ex. 1***

2. Quelles sont les caractéristiques d'une bobine ?

Quelle est la relation entre la tension aux bornes d'une bobine et l'intensité du courant qui la traverse [Doc. 3] ? Quelle grandeur caractérise une bobine ?



Doc. 3 *Convention récepteur : les flèches associées à i et $u_L = u_{AB}$ sont en sens inverse.*

2.1 L'inductance d'une bobine

Activité 2

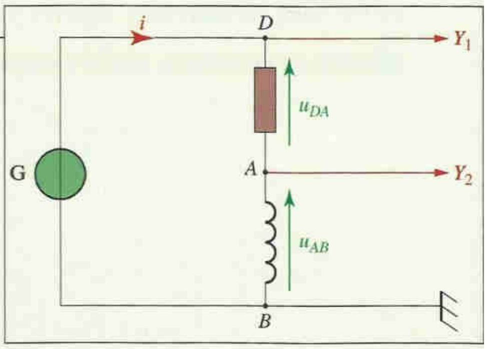
Quelle est l'expression de la tension aux bornes d'une bobine ?

- Réaliser le montage du **document 4** en utilisant une bobine de très faible résistance et un générateur de signaux sinusoïdaux.
- Les voies Y_1 et Y_2 sont reliées au système d'acquisition d'un ordinateur. Réaliser l'acquisition.

1. Quelle est la tension détectée par la voie Y_1 ? détectée par la voie Y_2 ? en affichant $Y_1 - Y_2$?

2. Comment afficher la courbe représentant u_{AB} en fonction de $\frac{di}{dt}$? Afficher la courbe.

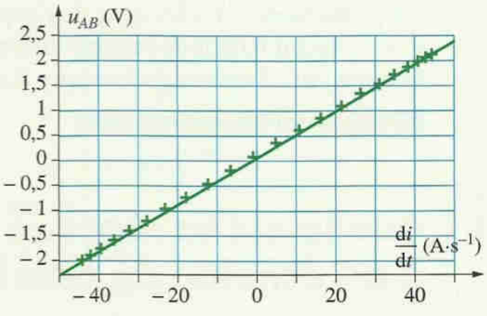
3. Quelle est la relation entre u_{AB} et $\frac{di}{dt}$?



Doc. 4 *Schéma du montage de l'expérience.*

> Observation

Le graphique représentant u_{AB} en fonction de $\frac{\mathrm{d}i}{\mathrm{d}t}$ est une demi-droite passant par l'origine **[Doc. 5]**.



Doc. 5 *u_{AB} est proportionnel à $\frac{\mathrm{d}i}{\mathrm{d}t}$.*

> Interprétation

La tension u_{AB} aux bornes de la bobine de faible résistance est proportionnelle à la dérivée $\frac{\mathrm{d}i}{\mathrm{d}t}$ de l'intensité i du courant qui la traverse.

Le coefficient de proportionnalité, positif, est appelé **inductance** de la bobine; il est noté L.

Nous avons donc : $u_{AB} = L \cdot \frac{\mathrm{d}i}{\mathrm{d}t}$.

Une bobine est caractérisée par son inductance L.

L'inductance L se mesure en **henry** (H) (voir l'*activité préparatoire A*, page 157), u_{AB} en volt (V) et $\frac{\mathrm{d}i}{\mathrm{d}t}$ en ampère par seconde (A . s^{-1}).

La valeur de l'inductance d'une bobine est souvent faible, inférieure à 1 H **[Doc. 6]**. Aussi, utilise-t-on très souvent le millihenry : 1 mH = 10^{-3} H.

Un noyau de fer placé dans la bobine augmente considérablement l'inductance de la bobine.

Exemple de bobine	Valeur de l'inductance
une spire de 1 m de diamètre	10^{-6} H
bobine de 1 000 spires sans noyau de fer	10^{-3} H
bobine de 1 000 spires avec noyau de fer	1 H
enroulements d'électroaimants	100 H

Doc. 6 *Ordre de grandeur d'inductances.*

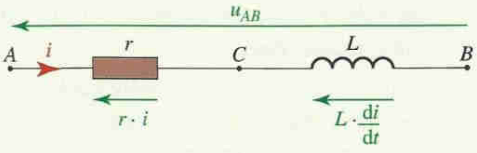
2.2 Relation entre l'intensité et la tension

Généralement, une bobine possède une résistance r, non négligeable.

Dans ces conditions, une bobine est caractérisée par son inductance L et sa résistance r que l'on peut mesurer avec un ohmmètre.

On schématise une **bobine** (L, r) par l'association en série d'un conducteur ohmique de résistance r et d'une bobine, de résistance nulle et d'inductance L **[Doc. 7]**.

D'après la loi d'additivité des tensions : $u_{AB} = u_{AC} + u_{CB} = r \cdot i + L \cdot \frac{\mathrm{d}i}{\mathrm{d}t}$.



Doc. 7 $u_{AB} = u_{AC} + u_{CB} = r \cdot i + L \cdot \frac{\mathrm{d}i}{\mathrm{d}t}$.

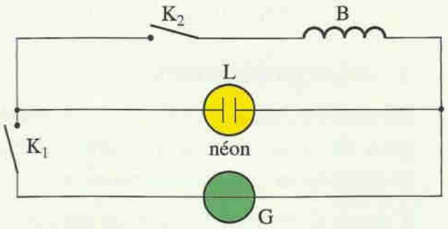
- **La tension u_{AB} aux bornes d'une bobine (L, r), représentée par une flèche orientée de A vers B, est donnée par la relation :**

$$u_{AB} = r \cdot i + L \cdot \frac{\mathrm{d}i}{\mathrm{d}t}.$$

- **Lorsque la bobine est parcourue par un courant d'intensité constante (régime permanent), $\frac{\mathrm{d}i}{\mathrm{d}t} = 0$ et $u_{AB} = r \cdot i$: la bobine se comporte comme un conducteur ohmique de résistance r.**

Lorsque l'intensité i du courant dans la bobine varie et lorsque le terme $r \cdot i$ est négligeable devant le terme $L \cdot \frac{\mathrm{d}i}{\mathrm{d}t}$, alors $u_{AB} = L \cdot \frac{\mathrm{d}i}{\mathrm{d}t}$.

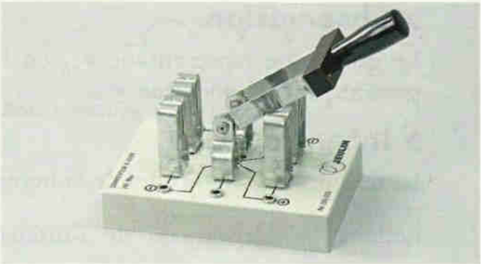
Si la variation de i est très rapide, $\frac{\mathrm{d}i}{\mathrm{d}t}$ peut prendre une valeur très importante; il en est de même de $L \cdot \frac{\mathrm{d}i}{\mathrm{d}t}$: une tension importante peut alors apparaître aux bornes de la bobine. C'est le phénomène de **surtension** **[Doc. 8]**.



Doc. 8 *Lorsque K_2 est ouvert, il est impossible d'allumer la lampe au néon en fermant K_1 : la tension de 6 V que délivre le générateur est insuffisante pour allumer la lampe au néon qui nécessite 60 V.*
Lorsque K_2 est fermé, la lampe est éteinte lorsque K_1 est fermé. Elle brille un court instant lorsque nous ouvrons K_2. La rupture de courant dans la bobine provoque une surtension à ses bornes, qui fait briller transitoirement la lampe.

Ce phénomène est à l'origine de l'apparition d'une étincelle entre les lames d'un interrupteur lors de son ouverture dans un circuit comportant des bobines (voir l'*activité préparatoire B*, page 157, et le **document 9**).

> *Pour s'entraîner : ex. 2, 4 et 6*



Doc. 9 *La détérioration des bornes d'un interrupteur est due à des étincelles de rupture.*

3. Quelle est la réponse d'un dipôle (*R*, *L*) à un échelon de tension ?

L'*activité* 1, page 158, a montré que l'établissement du courant dans un circuit comportant une bobine s'effectue avec un certain retard. Étudions ce phénomène.

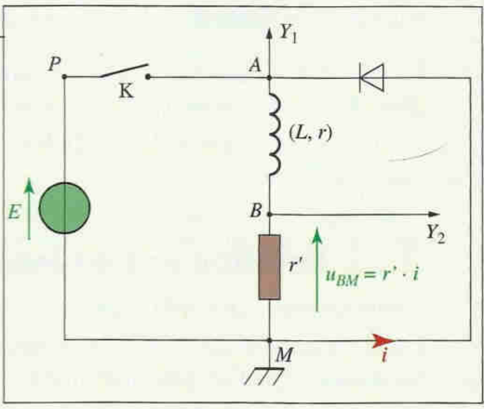
3.1 Étude expérimentale

Activité 3

Comment varie l'intensité du courant dans une bobine (*L*, *r*) soumise à un échelon de tension ?

- Réaliser le montage du **document 10** et fermer l'interrupteur.
- Visualiser le courant en branchant, aux bornes d'un conducteur ohmique r', un oscilloscope numérique ou la carte d'acquisition d'un ordinateur.

1. ***Que visualise-t-on sur la voie Y_1 ? Justifier le terme échelon de tension.***
2. ***Que visualise-t-on sur la voie Y_2 ? Comment varie i ?***



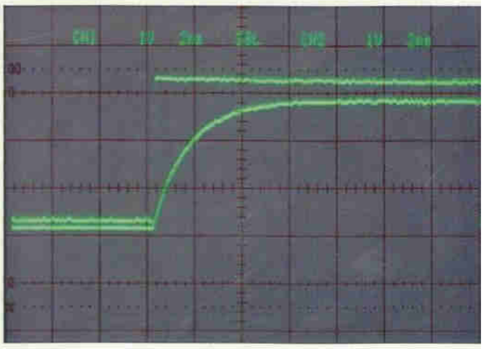
Doc. 10 *Montage expérimental.*
r' est un conducteur permettant de visualiser l'intensité du courant. La diode permet d'éviter une surtension entre A et M lorsque nous ouvrons K.

> Observation

Sur la voie Y_1, nous visualisons la tension u_{AM} aux bornes du générateur ; sa valeur passe brutalement de la valeur 0 à la valeur E : c'est un échelon de tension **[Doc. 11]**.

Sur la voie Y_2, nous visualisons la tension $u_{BM} = r' \cdot i$, qui varie comme l'intensité i **[Doc. 11]**. Nous constatons que le courant ne s'établit pas instantanément dans le circuit.

La durée pendant laquelle le courant s'établit progressivement correspond au régime qualifié de transitoire. L'intensité i passe progressivement de la valeur nulle à la valeur I_P, intensité du courant en régime permanent : il n'y a pas discontinuité de l'intensité.



Doc. 11 *Oscillogramme des voies Y_1 et Y_2.*

> Interprétation

La courbe $i(t)$ a une forme comparable à la courbe exponentielle de l'évolution de la tension $u_C(t)$ aux bornes du condensateur d'un dipôle (R, C) soumis à un échelon de tension.

L'étude théorique (voir le paragraphe 3.3) confirmera que l'évolution de $i(t)$ est bien exponentielle.

Le phénomène, transitoire, est caractérisé par une constante de temps τ que l'on peut déterminer graphiquement à partir de la tangente à la courbe $i(t)$ à la date $t = 0$ **[Doc. 12]**.

- Au bout d'une durée τ après la fermeture de l'interrupteur, l'intensité atteint 63 % de sa valeur limite I_P du régime permanent.
- Au bout de 5 τ, l'intensité a quasiment atteint la valeur I_P.

L'établissement du courant dans une bobine soumise à un échelon de tension est un phénomène transitoire caractérisé par une constante de temps τ.

La durée $t_{1/2}$, au bout de laquelle $i = 0{,}5\ I_P$, est telle que $t_{1/2} = \tau \,.\, \ln 2$.

3.2 La constante de temps

Une bobine d'inductance L et de résistance r, associée à un conducteur ohmique de résistance r', constitue un dipôle (R, L) tel que $R = r + r'$.

Activité 4

Quelle est l'influence des caractéristiques du circuit sur la constante de temps τ ?

- Reprendre le montage du **document 10**.
- Observer l'influence :

– de la f.é.m. E réglable du générateur de tension ;
– de la résistance R, en modifiant la valeur de r' ;
– de l'inductance L, en utilisant des bobines d'inductances différentes.

Déterminer la constante de temps τ pour chacun des dipôles (R, L) et comparer sa valeur au quotient $\dfrac{L}{R}$.

> Observation

Lorsque nous augmentons E, l'intensité I_P du courant correspondant au régime permanent augmente, mais nous ne modifions pas la durée du régime transitoire [**Doc. 13**].

La constante de temps dépend de L et de R ; elle augmente avec L et diminue avec R.

> Interprétation

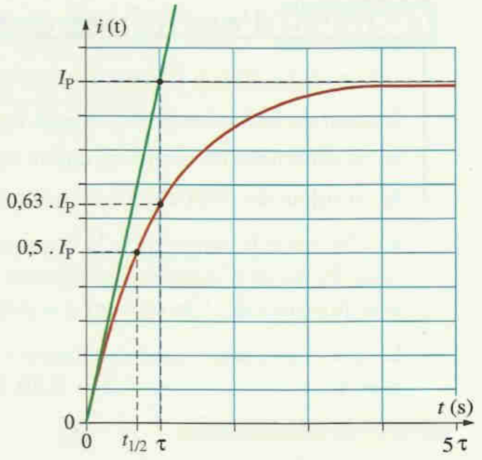
Nous montrons expérimentalement que τ et $\dfrac{L}{R}$ ont des valeurs numériques égales. Vérifions que $\dfrac{L}{R}$ est homogène à une durée.

D'après la relation $u_{AB} = L \,.\, \dfrac{di}{dt} + R \,.\, i$, en considérant les unités, nous avons :

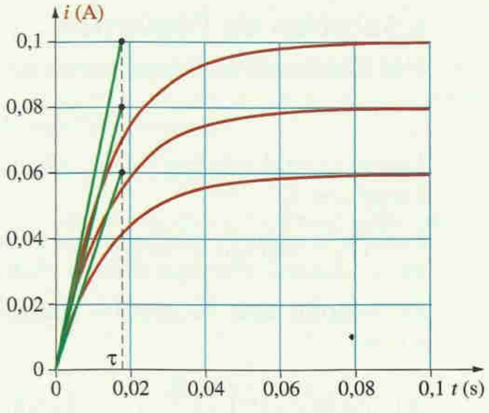
- $R = \dfrac{u}{i}$, exprimé en Ω ou en $V \,.\, A^{-1}$;
- $L = \dfrac{u}{\dfrac{di}{dt}}$, exprimé en H ou $V \,.\, A^{-1} \,.\, s$;

donc $\dfrac{L}{R}$, qui s'exprime en seconde, est homogène à une durée.

Le rapport $\dfrac{L}{R}$, homogène à un temps, est la constante de temps τ du dipôle (R, L).
τ s'exprime en seconde (s), avec L en henry (H) et R en ohm (Ω).



Doc. 12 *Pour $t = \tau$, $i = 0{,}63 \,.\, I_P$.*
Pour $t = 5\tau$, $i \approx I_P$.
La tangente à la courbe, à la date t = 0, coupe l'asymptote pour t = τ.



Doc. 13 *Établissement du courant dans une bobine avec trois échelons de tension différents.*

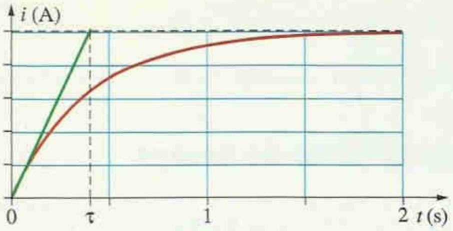
Exercice d'entraînement

Détermination d'une inductance

À partir de la courbe du **document 14**, déterminer :

a. la constante de temps du dipôle (R, L) ;

b. la valeur de l'inductance L, sachant que $R = 2{,}0\ \Omega$.



Doc. 14 *Mesure de la constante de temps τ du dipôle (R, L).*

Pour s'entraîner : Ex. 7

3.3 Étude théorique

Équation différentielle

Raisonnons sur le circuit du **document 15**.

À l'instant $t = 0$ (fermeture du circuit), l'intensité i du courant dans le circuit est nulle.

Pour $t > 0$, $u_{AM} = E$ et la loi d'additivité des tensions donne :

$$E = u_{AB} + u_{BM} = r\,.\,i + L\,.\,\frac{di}{dt} + r'\,.\,i.$$

Posons $R = r + r'$, résistance du dipôle (R, L).

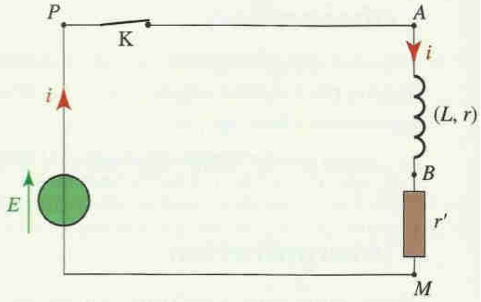
Nous avons alors : $E = L\,.\,\dfrac{di}{dt} + R\,.\,i$; soit :

$$\frac{E}{R} = \frac{L}{R}\,.\,\frac{di}{dt} + i$$

Avec $\tau = \dfrac{L}{R}$ et $I_P = \dfrac{E}{R}$, l'intensité en régime permanent, nous obtenons :

$$I_P = \tau\,.\,\frac{di}{dt} + i.$$

Cette équation différentielle régit l'évolution temporelle de l'intensité du courant dans le circuit lorsque nous fermons l'interrupteur K.



Doc. 15 *Schéma du montage permettant d'étudier l'établissement du courant dans un circuit comportant une bobine et un conducteur ohmique.*

Solution de l'équation

Une solution de cette équation est de la forme :

$$i = I_P\,.\,(1 - e^{-\frac{t}{\tau}}).$$

Lorsque t tend vers une valeur infinie, l'exponentielle $e^{-\frac{t}{\tau}}$ tend vers zéro et i tend vers I_P.

Lorsque le régime permanent est atteint, la bobine se comporte alors comme un conducteur ohmique dont la résistance est égale à celle de la bobine.

La solution doit vérifier les conditions initiales : à $t = 0$, nous avons $i(0) = 0$.

À l'instant $t = 0$, $\left(\dfrac{di}{dt}\right)_0 = \dfrac{I_P}{\tau}$: la tangente à la courbe, à l'origine O, coupe l'asymptote $i = I_P$ pour $t = \tau$.

L'évolution de l'intensité i du courant dans une bobine soumise à un échelon de tension est donnée par l'équation différentielle :

$$I_P = \tau \cdot \frac{di}{dt} + i \quad \text{de solution } i = I_P \cdot \left(1 - e^{-\frac{t}{\tau}}\right)$$

avec $\tau = \frac{L}{R}$ la constante de temps et $I_P = \frac{E}{R}$ l'intensité du courant en régime permanent.

> *Pour s'entraîner : Ex. 6 et 10*

4. Quelle est l'énergie stockée dans une bobine ?

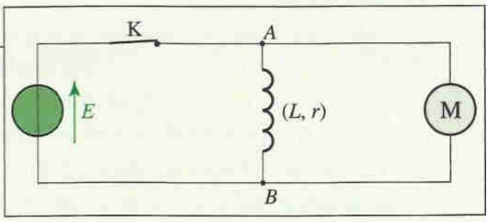
L'expérience réalisée avec la lampe au néon montre qu'une bobine, après avoir été traversée par un courant, peut se comporter brièvement comme un générateur et fournir l'énergie nécessaire à l'éclairage momentané de la lampe.

Activité 5

Comment mettre en évidence qu'une bobine stocke de l'énergie magnétique ?

- Réaliser le montage du ***document 16*** ; il comporte un moteur et une bobine d'inductance importante.
- Fermer l'interrupteur K, puis l'ouvrir.
- Observer le moteur.

Pourquoi cette expérience montre-t-elle que la bobine peut emmagasiner de l'énergie ?



Doc. 16 *Schéma du montage de l'expérience.*

> Observation

Lorsque nous ouvrons l'interrupteur, le moteur tourne et fournit donc du travail. Cette énergie lui est fournie par la bobine.

> Interprétation

Le calcul du ***document 17*** montre que :

L'énergie magnétique E_m emmagasinée dans une bobine d'inductance L, parcourue par un courant d'intensité i, est égale à :

$$E_m = \frac{1}{2} \cdot L \cdot i^2$$

avec E_m en joule (J), L en henry (H) et I en ampère (A).

L'énergie E_m ne passe pas instantanément d'une valeur à une autre ; si c'était le cas, il y aurait transfert d'énergie en un intervalle de temps quasiment nul et la puissance transférée serait infinie, ce qui est inconcevable. Si E_m ne subit pas de discontinuité, l'intensité du courant dans la bobine n'en subit pas non plus.

L'intensité du courant dans une bobine ne subit pas de discontinuité.

C'est pour cette raison que l'on observe un étincelle de rupture qui prolonge la circulation du courant lors de l'ouverture d'un circuit comportant une bobine.

> *Pour s'entraîner : Ex. 11*

Bilan énergétique dans une bobine

Puissance électrique fournie à la bobine :

$$\mathcal{P}_e = u_{AB} \cdot i = r \cdot i^2 + L \cdot i \cdot \frac{di}{dt}.$$

Énergie par effet Joule transférée à l'extérieur entre les instants 0 et t, sous forme de chaleur :

$$E_J = \int_0^t r \cdot i^2 \cdot dt.$$

Énergie magnétique emmagasinée par la bobine entre les instants 0 et t :

$$E_m = \int_0^t L \cdot i \cdot \frac{di}{dt} \cdot dt = \int_0^i d\left(\frac{1}{2} \cdot L \cdot i^2\right)$$

$$E_m = \frac{1}{2} L \cdot i^2.$$

Doc. 17

Exercices du chapitre Physique 7 : Le dipôle (R, L)

Applications directes

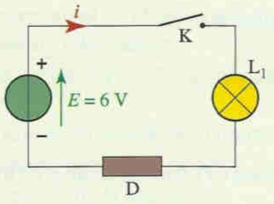
Étudier l'influence d'une bobine dans un circuit

(§ 1 du cours)

1. Comparer les effets d'une bobine et d'un conducteur ohmique

On réalise le circuit schématisé ci-contre. Le dipôle D peut être soit un conducteur ohmique de résistance $R = 47\ \Omega$, soit une bobine de même résistance R.

Choisir les propositions correctes.



1. Lorsqu'on ferme l'interrupteur K, la lampe brille instantanément :

a. avec la bobine ; **b.** avec le conducteur ohmique.

2. Le comportement de la bobine est toujours identique à celui du conducteur ohmique, car ils ont la même résistance.

3. La différence de comportement entre la bobine et le conducteur ohmique se manifeste juste après la fermeture de l'interrupteur K.

4. Quelques secondes après la fermeture de l'interrupteur K, la bobine se comporte comme le conducteur ohmique.

5. La résistance de la lampe en fonctionnement est égale à $13\ \Omega$.
En régime permanent, l'intensité du courant dans le circuit :

a. vaut 0,1 A, si D est le conducteur ohmique ;

b. vaut 0,1 A, si D est la bobine ;

c. vaut 0,13 A, si D est la bobine ;

d. est nulle, si D est la bobine.

Connaître les caractéristiques d'une bobine

(§ 2 du cours)

2. Déterminer une inductance

Pour déterminer l'inductance L et la résistance r d'une bobine, un élève enregistre à l'aide d'un système d'acquisition la tension u_{AB} aux bornes de la bobine et l'intensité i du courant qui la traverse de A vers B.

1. Quelle est l'expression littérale de la tension u_{AB} aux bornes de la bobine (L, r) ?

2. Le tableau ci-dessous présente un extrait des mesures et des calculs réalisés.

t (s)	0	0,005	0,01	0,03	0,05
i (A)	0,000	0,190	0,291	0,391	0,399
$\frac{di}{dt}$ (A . s^{-1})	51,0	26,9	14,3	1,21	0,087
u_{AB} (V)	5,99	5,07	4,56	4,05	4,00

a. Quelles sont les valeurs de la tension u_{AB} et de l'intensité i lorsque le régime permanent est atteint ?

b. En déduire la valeur de la résistance r de la bobine.

c. Déduire de ces résultats la valeur de l'inductance L de la bobine.

3. Connaître les unités

(voir l'activité préparatoire A)

1. a. Rappeler le nom de l'unité d'inductance et son symbole.

b. Quelle est l'origine de ce nom ?

2. Relier cette unité aux unités de tension, d'intensité et de temps.

3. Montrer que la constante de temps $\tau = \frac{L}{R}$ d'un dipôle (L, R) a la dimension d'un temps.

4. Calculer la tension aux bornes d'une bobine

Un circuit électrique comporte une bobine d'inductance $L = 1{,}0$ H et de résistance $r = 10\ \Omega$.

1. Représenter cette bobine, de bornes C et D, orientée de C vers D. Flécher la tension u_L à ses bornes en convention récepteur.

2. Quelle est l'expression de la tension u_L en fonction de l'intensité i du courant ?

3. Quelle est la valeur de cette tension lorsque l'intensité i est :

– constamment nulle ?

– constante et égale à 50 mA ?

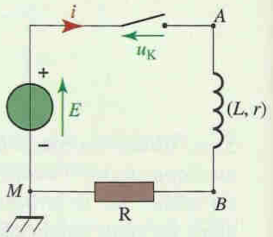
4. Durant 10 ms, cette bobine est traversée par un courant variant dans le temps suivant l'équation $i(t) = 4{,}0\ t$, avec i en ampère et t en seconde.

a. Quelle est la valeur de l'intensité à la date $t = 5{,}0$ ms ?

b. Quelle est la valeur de $\frac{di}{dt}$ à la date $t = 5{,}0$ ms ? Préciser son unité.

c. Quelle sera la valeur de la tension u_L à cette date ?

5. Brancher un système d'acquisition



1. Reproduire le montage ci-contre et flécher les tensions u_{AB} et u_{BM}.

2. Quelle est la valeur de la tension u_K aux bornes de l'interrupteur lorsqu'il est :

– fermé ?

– ouvert depuis longtemps ?

3. a. Quelles sont les expressions littérales générales des tensions u_{AB} et u_{BM} ?

b. Que deviennent ces expressions lorsque l'interrupteur K est :

– ouvert depuis longtemps ?

– fermé depuis longtemps ?

4. a. Représenter les branchements d'un système d'acquisition informatisé permettant de visualiser la tension u_{AM} sur la voie Y_1 et la tension u_{BM} sur la voie Y_2.

b. Quels sont les calculs à programmer pour obtenir la tension u_{AB} et l'intensité i du courant ?

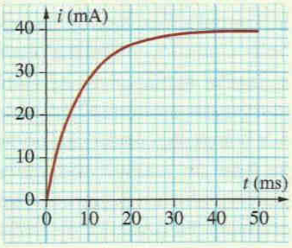
Étudier la réponse d'une bobine à un échelon de tension

(§ 3 du cours)

7. Exploiter un graphique : établissement du courant

(voir l'exercice résolu 1)

Un circuit série comporte une bobine d'inductance L, un conducteur ohmique, un générateur de tension de f.é.m E et un interrupteur. La résistance totale du circuit est R.



On ferme le circuit et on relève les valeurs de l'intensité i du courant en fonction du temps (voir le graphique ci-contre).

1. Quelle est la valeur I_p de l'intensité du courant en régime permanent ?

2. Proposer deux méthodes, permettant, à partir du graphique, de déterminer la valeur de la constante de temps τ. Comparer les valeurs obtenues.

3. La valeur de la résistance du circuit, déterminée à l'ohmmètre, est $R = 32\ \Omega$. En déduire la valeur de l'inductance de la bobine.

Connaître l'expression de l'énergie emmagasinée

(§ 4 du cours)

11. Calculer une énergie

Une bobine d'inductance $L = 0{,}45$ H et de résistance $r = 75\ \Omega$ est insérée dans un circuit.

1. Rappeler l'expression de l'énergie magnétique E_m emmagasinée dans une bobine. Préciser les unités.

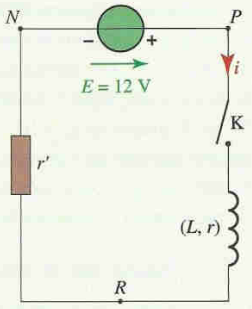
2. Calculer l'énergie emmagasinée dans cette bobine lorsqu'elle est traversée par un courant d'intensité $i = 20$ mA.

3. Pour quelle valeur i' de l'intensité, l'énergie emmagasinée sera-t-elle égale à 3,2 mJ ?

Exercices du chapitre Physique 7 : Le dipôle (R, L)

Utilisation des acquis

17. Établissement du courant



On considère le circuit en série représenté ci-contre. Le conducteur ohmique a une résistance $r' = 100\ \Omega$.

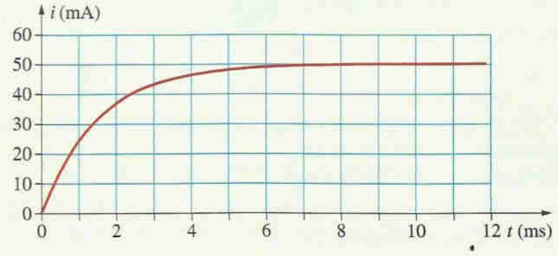
1. a. Établir l'équation différentielle traduisant l'évolution de l'intensité du courant $i(t)$ lors de la fermeture de l'interrupteur.

b. Une solution de cette équation différentielle est :

$$i(t) = I_P \cdot \left(1 - \exp\left(-\frac{t}{\tau}\right)\right).$$

Établir les expressions littérales de τ et I_P.

2. L'enregistrement de l'évolution de l'intensité du courant dans le circuit a donné la courbe ci-dessous.



a. Déterminer la valeur numérique de I_P. En déduire la valeur de la résistance r de la bobine.

b. Déterminer graphiquement, de deux façons différentes, la valeur numérique de τ. En déduire l'inductance de la bobine.

3. Déterminer, pour chacune des dates $t_1 = 0$ ms, $t_2 = 1$ ms et $t_3 = 10$ ms, la valeur de :

a. l'intensité i ;

b. l'énergie E_m emmagasinée dans la bobine ;

c. la tension u_{RN} aux bornes du conducteur ohmique ;

d. la tension u_{PR} aux bornes de la bobine.

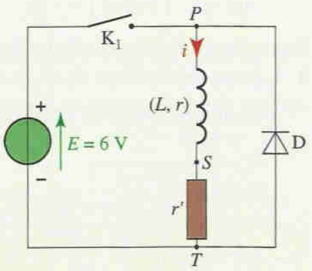
4. Tracer l'allure du graphique donnant l'évolution de u_{PR} en fonction de t.

5. La courbe traduisant l'évolution de l'intensité du courant au cours du temps a été obtenue à partir de l'enregistrement de u_{PN}.

a. Recopier le schéma et représenter les branchements à réaliser pour visualiser cette tension.

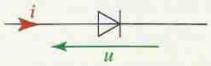
b. Expliquer comment on peut obtenir la valeur de l'intensité i à partir de la valeur de la tension mesurée.

19. Diode de « roue libre »



On considère le montage ci-contre.

Le dipôle D est une diode idéale. En convention récepteur, on la représente comme sur le schéma ci-dessous.



On peut distinguer deux états de fonctionnement d'une diode idéale :

– lorsque la diode est passante, elle se comporte comme un interrupteur fermé ; alors $u = 0$ et $i > 0$;

– lorsque la diode est bloquée, elle se comporte comme un interrupteur ouvert ; alors $i = 0$ et $u < 0$.

1. Reproduire le schéma du montage et flécher les tensions u_{PS} et u_{ST}.

2. Établissement du courant

À la date $t = 0$, on ferme l'interrupteur.

a. Est-ce qu'un courant électrique circule dans la diode ?

b. Établir l'expression de l'équation différentielle traduisant l'évolution de l'intensité du courant dans la bobine.

c. Vérifier que l'expression $i(t) = \frac{E}{r+r'}\left(1-\exp\left(-\frac{t\,.(r+r')}{L}\right)\right)$ est solution de l'équation différentielle.

d. Quelles sont les valeurs de l'intensité du courant dans la bobine et de la tension aux bornes de la bobine à la date t = 0 (début du régime transitoire), puis lorsque le régime permanent est atteint ?

3. Rupture du courant

Une fois le régime permanent atteint, on ouvre l'interrupteur à une date choisie comme nouvelle origine des dates.

a. Justifier le fait que, juste après l'ouverture, un courant circule dans la bobine et dans la diode.

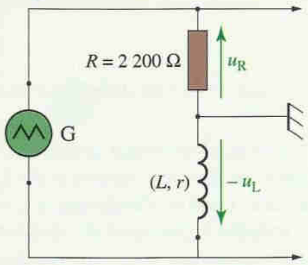
b. Établir l'expression de l'équation différentielle traduisant l'évolution de l'intensité du courant dans la bobine.

c. Vérifier que l'expression $i(t) = \frac{E}{r+r'}\,.\exp\left(-\frac{t\,.(r+r')}{L}\right)$ est solution de l'équation différentielle.

d. Quelles sont les valeurs de l'intensité du courant dans la bobine et de la tension à ses bornes à la date $t = 0$ (début du régime transitoire), puis lorsque le régime permanent est atteint ?

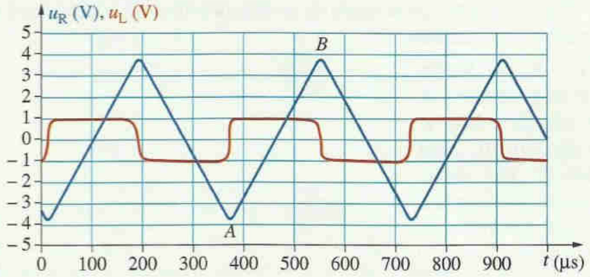
4. Comparer les valeurs de l'intensité du courant juste avant et juste après l'ouverture de l'interrupteur.

22. Exploitation d'une expérience



On se propose de déterminer l'inductance d'une bobine de résistance connue $r = 4\ \Omega$. Pour cela, on utilise le montage ci-contre, comportant un générateur délivrant une tension en « dents de scie ».

1. On enregistre les tensions u_R et $-u_L$ et l'on fait tracer u_R et u_B en fonction du temps. On obtient le graphique ci-dessous.



La courbe rouge correspond à $u_L(t)$ et la courbe bleue à $u_R(t)$.

a. Comment obtenir le graphique représentant l'intensité $i(t)$ du courant en fonction du temps ?

b. Exprimer la tension aux bornes de la bobine en fonction de l'intensité du courant qui la traverse, de son inductance et de sa résistance.

c. Dans la suite de l'exercice, la résistance r de la bobine sera négligée. En déduire l'expression littérale de l'inductance de la bobine.

2. Les coordonnées des points A et B sont : A (375 µs, – 3,7 V) et B (555 µs, 3,6 V).

a. Quelles sont les valeurs de l'intensité du courant aux dates $t_A = 375$ µs et $t_B = 555$ µs ?

b. Que pouvez-vous dire de la dérivée $\frac{di}{dt}$ entre les dates t_A et t_B ? Calculer sa valeur.

3. Pour la clarté du graphique, la tension $u_L(t)$ a été amplifiée 10 fois.

a. Quelle est la valeur de la tension $u_L(t)$ entre les dates t_A et t_B ?

b. Déterminer la valeur de l'inductance de la bobine.

c. Le fabricant indique une inductance $L = 5$ mH. La mesure effectuée est-elle en accord avec l'indication du fabricant ?

Physique 8 : Le circuit (R, L, C)

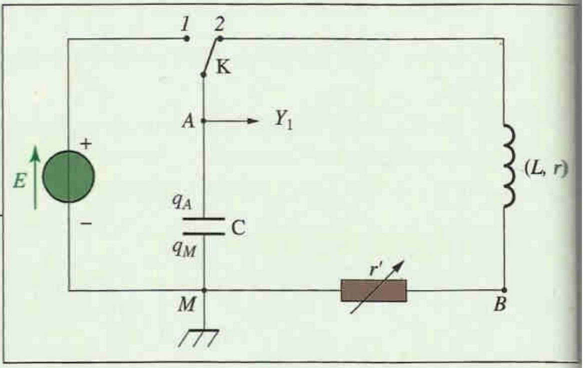
Une bobine et un condensateur constituent deux réservoirs d'énergie électrique. Étudions ce qui se passe lorsqu'un condensateur chargé est branché aux bornes d'une bobine.

1. Que se passe-t-il lorsqu'on relie un condensateur chargé et une bobine ?

Un circuit comportant un conducteur ohmique de résistance r', une bobine d'inductance L et de résistance r, et un condensateur de capacité C associés en série, est appelé **circuit (*R*, *L*, *C*)** série. $R = r + r'$ est la résistance totale du circuit.

1.1 Observation d'oscillations électriques

Étudions l'évolution de la tension aux bornes d'un condensateur chargé, branché aux bornes d'une bobine.



Doc. 1 *Montage expérimental permettant d'étudier un circuit (R, L, C) série.*

Activité 1

Comment évolue la tension aux bornes d'un condensateur chargé branché aux bornes d'une bobine ?

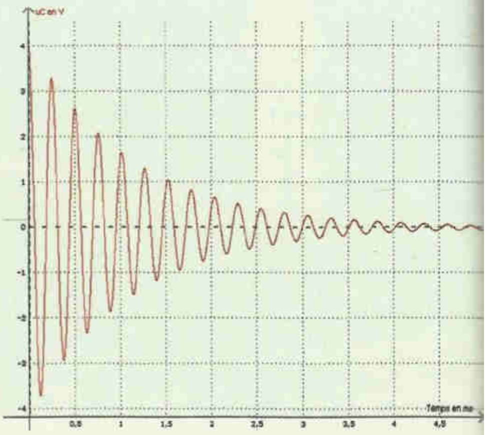
- Réaliser le montage du ***document 1*** en adoptant une faible valeur de r'.
- Charger le condensateur en plaçant le commutateur en position 1.
- Basculer le commutateur en position 2. La voie Y_1 est reliée au système d'acquisition d'un ordinateur. Réaliser l'acquisition et visualiser la tension u_{AM}.

1. Quelle est la valeur maximale prise par la tension u_{AM} lorsque le commutateur est en position 1 ?

2. Décrire et interpréter ce que l'on observe sur l'écran de l'ordinateur après avoir basculé le commutateur en position 2.

> Observation

Pour une faible valeur de la résistance $R = r + r'$, nous observons **[*Doc. 2*]** des oscillations de la tension électrique aux bornes du condensateur dont l'amplitude décroît : ce sont des **oscillations libres amorties**.



Doc. 2 *Oscillations électriques libres amorties.*

> Interprétation

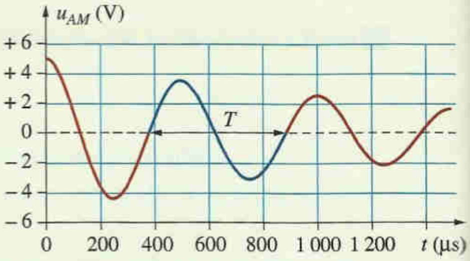
En plaçant le commutateur en position 1, la tension $u_C = u_{AM}$ prend la valeur E. Lorsque le commutateur passe en position 2, le condensateur se décharge dans le conducteur ohmique et la bobine.

La tension u_{AM} est alternativement positive et négative ; nous observons la répétition de séquences du type de celle représentée en bleu sur le ***document 3***.

La durée T d'une telle séquence est appelée **la pseudo-période** des oscillations électriques. On utilise le terme pseudo-période, et non celui de période, car l'amplitude de la tension ne reste pas constante.

Pour une faible valeur de la résistance *R*, un circuit (*R*, *L*, *C*) série, réalisé avec un condensateur initialement chargé, est le siège d'oscillations électriques libres amorties.

La pseudo-période *T* est la durée entre deux passages consécutifs par une valeur nulle de la tension, celle-ci variant dans le même sens.



Doc. 3 *La pseudo-période est la durée d'une séquence telle que celle représentée en bleu.*

1.2 Étude de l'amortissement des oscillations

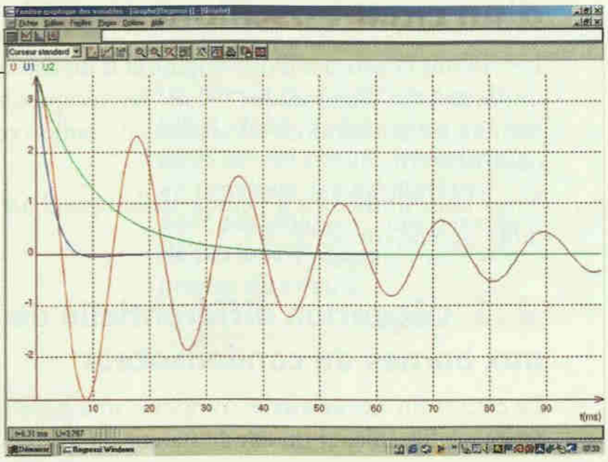
Quel est le rôle joué par la résistance d'un circuit (*R*, *L*, *C*) série ?

Activité 2

Quelle est l'influence de la valeur de la résistance *R* du circuit sur les oscillations ?

- Reprendre l'expérience de l'*activité* 1 en attribuant à *r'* des valeurs de plus en plus grandes.
- Pour chaque nouvelle valeur de *r'*, et donc de $R = r + r'$, visualiser les oscillations électriques.

1. *Quelle est l'influence d'une augmentation de la valeur de la résistance ?*
2. *Qu'observe-t-on pour une très grande valeur de la résistance ?*
3. *La pseudo-période T dépend-elle de R ?*



Doc. 4 *Influence de la résistance sur les oscillations :*
- *courbe rouge : régime pseudo-périodique ;*
- *courbe verte : apériodique ;*
- *courbe bleue : régime critique.*

> Observation

Pour de faibles valeurs de *R*, nous observons des oscillations **[Doc. 4]** dont l'amplitude décroît progressivement : **c'est le régime pseudo-périodique.**

Lorsque la valeur de *R* est très faible, proche d'une valeur nulle, les oscillations durent longtemps : l'amortissement est faible **[Doc. 5]**. La pseudo-période est alors indépendante de *R*.

Pour des valeurs élevées de *R*, les oscillations disparaissent **[Doc. 4]** : la tension u_{AM} tend lentement vers zéro : **c'est le régime apériodique.**

La valeur de *R* qui délimite les deux régimes précédents est appelée **résistance critique**, on la note R_C.

Pour $R = R_C$, la tension tend le plus rapidement vers zéro sans oscillations **[Doc. 4]** : **c'est le régime critique.**

Selon la valeur de la résistance *R* du circuit (*R*, *L*, *C*), on distingue les régimes pseudo-périodique, critique et apériodique.

Pour des valeurs faibles de la résistance *R*, la pseudo-période *T* d'un circuit (*R*, *L*, *C*) ne dépend pas de *R*.

Un phénomène périodique se répète, à l'identique, à intervalles de temps consécutifs égaux.

Ici, les séquences consécutives ne sont pas identiques, car l'amplitude diminue : on a un régime pseudo-périodique.

1.3 Étude de la pseudo-période

Activité 3

Qu'observe-t-on lorsqu'on modifie les valeurs de *C* ou de *L* ?

Utiliser le montage de l'*activité* 1 et se placer dans le cas du régime pseudo-périodique.

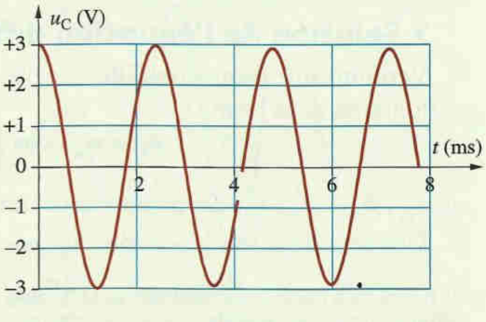
Quelle est l'influence de L et de C sur la pseudo-période ?

> Observation

Pour une valeur donnée de la capacité *C*, la pseudo-période augmente avec la valeur de l'inductance *L* de la bobine. Pour une valeur donnée de l'inductance *L*, la pseudo-période augmente avec la capacité *C* du condensateur.

La pseudo-période *T* d'un circuit (*R*, *L*, *C*) augmente avec la capacité *C* et avec l'inductance *L*.

> *Pour s'entraîner : Ex. 2 et 3*



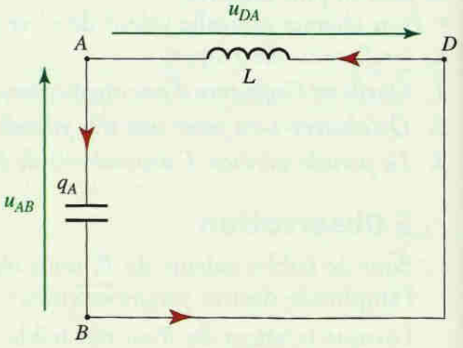
Doc. 5 *Les oscillations d'un circuit (R, L, C) de très faible résistance, sont quasi périodiques, l'amplitude diminue très faiblement à chaque oscillation.*

2. Quelle loi décrit l'évolution temporelle d'un circuit oscillant (*L*, *C*) ?

Les circuits constitués d'une bobine et d'un condensateur jouent un rôle très important en électronique : dans les récepteurs radiophoniques, ils permettent de sélectionner les stations de radio (voir l'*activité préparatoire A*, page 179).
Nous nous limiterons à l'étude analytique d'un circuit idéal, de résistance nulle, appelé circuit (*L*, *C*).

2.1 L'équation différentielle de la tension aux bornes du condensateur

Le circuit du ***document 6*** comporte une bobine d'inductance *L*, de résistance négligeable, et un condensateur de capacité *C*.



Doc. 6 *Circuit (L, C) série.*

À chaque instant : $u_{AB} + u_{BD} + u_{DA} = 0$; $u_{BD} = 0$.

Notons : $u_{AB} = u_C$ et $u_{DA} = u_L = L \cdot \frac{\mathrm{d}i}{\mathrm{d}t}$.

Nous avons donc : $u_C + L \cdot \frac{\mathrm{d}i}{\mathrm{d}t} = 0$ (1).

Exprimons $\frac{\mathrm{d}i}{\mathrm{d}t}$ en fonction de u_C.

Notons $q = q_A$; $q = C \cdot u_C$ et $i = \frac{\mathrm{d}q}{\mathrm{d}t} = C \cdot \frac{\mathrm{d}u_C}{\mathrm{d}t}$.

D'où $\frac{\mathrm{d}i}{\mathrm{d}t} = C \cdot \frac{\mathrm{d}^2 u_C}{\mathrm{d}t^2}$ que l'on peut écrire $\frac{\mathrm{d}i}{\mathrm{d}t} = C \cdot \ddot{u}_C$.

La relation (1) devient :

$$u_C + L \cdot C \cdot \ddot{u}_C = 0 \quad \text{ou} \quad \ddot{u}_C + \frac{1}{L \cdot C} \cdot u_C = 0.$$

Durant les oscillations électriques libres non amorties d'un circuit (*L*, *C*), la tension aux bornes du condensateur obéit à l'équation différentielle : $\ddot{u}_C + \frac{1}{L \cdot C} \cdot u_C = 0.$

2.2 Évolution temporelle de la tension u_C

> Solution de l'équation différentielle

Vérifions que l'équation différentielle précédente admet pour solution une fonction de la forme :

$$u_C = u_m \cdot \cos\left(\frac{2\pi}{T_0} \cdot t + \phi_0\right)$$

u_m, ϕ_0 et T_0 sont des paramètres constants ne dépendant pas du temps.
Dérivons deux fois la fonction u_C, par rapport au temps :

$$\frac{\mathrm{d}u_C}{\mathrm{d}t} = \dot{u}_C = -\frac{2\pi}{T_0} \cdot u_m \cdot \sin\left(\frac{2\pi}{T_0} \cdot t + \phi_0\right)$$

$$\frac{\mathrm{d}}{\mathrm{d}t}\left(\frac{\mathrm{d}u_C}{\mathrm{d}t}\right) = \frac{\mathrm{d}^2 u_C}{\mathrm{d}t^2} = \ddot{u}_C.$$

Notations des dérivées par rapport au temps

$$\frac{\mathrm{d}u_C}{\mathrm{d}t} = \dot{u}_C \ ;$$

$$\frac{\mathrm{d}^2 u_C}{\mathrm{d}t^2} = \ddot{u}_C.$$

Rappels mathématiques

a étant une constante, si $f(x) = \cos ax$:

$$\frac{\mathrm{d}f}{\mathrm{d}x} = f'(x) = -a \cdot \sin ax.$$

$$\frac{\mathrm{d}^2 f}{\mathrm{d}x^2} = f''(x) = -a^2 \cdot \cos ax.$$

$$\ddot{u}_C = -\left(\frac{2\pi}{T_0}\right)^2 \cdot u_m \cdot \cos\left(\frac{2\pi}{T_0}\cdot t + \phi_0\right) = -\frac{4\pi^2}{T_0^2}\cdot u_C.$$

Substituons cette expression de $\ddot{u}_C$ dans l'équation différentielle :

$$\ddot{u}_C + \frac{1}{L\,.\,C}\cdot u_C = 0 \text{ donne : } \left(-\frac{4\pi^2}{T_0^2} + \frac{1}{L\,.\,C}\right)\cdot u_C = 0.$$

Cette relation étant vérifiée quel que soit u_C :

$$\frac{4\pi^2}{T_0^2} = \frac{1}{L\,.\,C};$$

soit : $$T_0 = 2\pi\sqrt{L\,.\,C}.$$

Un circuit (L, C) est un circuit idéal, dont la résistance est nulle. Dans un tel circuit, irréalisable en pratique, les oscillations sont périodiques, non amorties, de période T_0 appelée période propre du circuit.

La fonction $u_C(t) = u_m \cdot \cos\left(\frac{2\pi}{T_0}\cdot t + \phi_0\right)$, avec $T_0 = 2\pi\sqrt{L\,.\,C}$, est solution de l'équation différentielle $\ddot{u}_C + \frac{1}{L\,.\,C}\cdot u_C = 0$.

T_0, période propre des oscillations, ne dépend que de L et de C.
u_m et ϕ_0 sont des constantes qui ne dépendent que des conditions initiales portant sur la tension $u_C(0)$ et l'intensité $i(0)$ du courant à l'instant $t = 0$.

La relation $T_0 = 2\pi\sqrt{L\,.\,C}$, est appelée *formule de* THOMSON (voir l'*activité préparatoire B*, page 179).

Nous pouvons faire varier T_0 en modifiant les valeurs de L ou de C. C'est sur ce principe qu'il est possible de sélectionner les stations radiophoniques sur les récepteurs (voir l'*activité préparatoire A*, page 179).

> Cohérence des unités

Vérifions que $\sqrt{L\,.\,C}$ s'exprime, comme T_0, en seconde.

À partir de la relation $u_L = L\cdot\frac{di}{dt}$, on note que L s'exprime en V . s . A^{-1}.

D'autre part, on a $q = C\,.\,u_C$ où q s'exprime en coulomb (C) ou en A . s et la capacité C en A . s . V^{-1}.

Donc le produit $L\,.\,C$ s'exprime en V . s . A^{-1} . A . s . V^{-1}, c'est-à-dire en s^2.

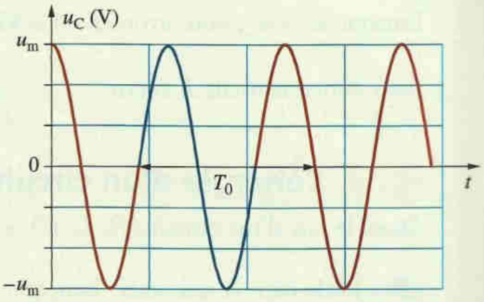
$\sqrt{L\,.\,C}$ s'exprime donc en seconde, comme la période T_0.

> Signification de u_m et ϕ_0

- La tension u_C varie entre $-u_m$ et $+u_m$; u_m, valeur maximale de la tension, est **l'amplitude.**

- La phase est la quantité $\phi = \frac{2\pi}{T_0}\cdot t + \phi_0$. À l'origine des temps (instant $t = 0$), la phase prend la valeur ϕ_0 ; ϕ_0 est **appelée la phase à l'origine des dates.**

- Pour déterminer les valeurs de u_m et ϕ_0, on exprime les valeurs de u_C et de $i = \frac{dq}{dt} = C\cdot\frac{du_C}{dt}$ à l'instant $t = 0$, soit $u_C(0)$ et $i(0)$ qui sont appelées conditions initiales (voir le **document 7** et l'*exercice résolu* 1, page 191).



Doc. 7 *Les oscillations électriques d'un circuit (L, C) sont sinusoïdales. La période propre est la durée d'une séquence telle que celle représentée en bleu. Pour ce graphique :*
$u_C(t) = u_m \cdot \cos\left(\frac{2\pi}{T_0}\cdot t\right)$ car à $t = 0$, $u_C(0) = u_m$.

2.3 Évolutions de la charge q et de l'intensité i

À partir de l'équation $u_C = u_m \cdot \cos\left(\frac{2\pi}{T_0} \cdot t + \phi_0\right)$, nous obtenons **[Doc. 8]** :

– l'expression de la charge du condensateur $q = C \cdot u_C$,

$q = q_m \cdot \cos\left(\frac{2\pi}{T_0} \cdot t + \phi_0\right)$, avec $q_m = C \cdot u_m$;

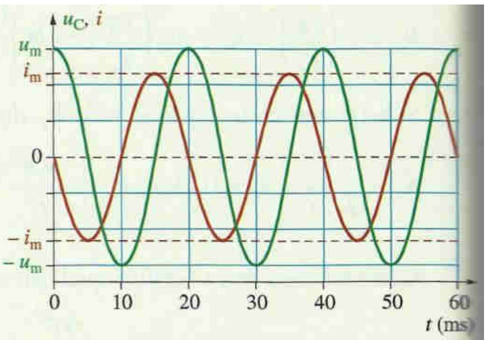
– l'expression de l'intensité i du courant : $i = \frac{dq}{dt}$,

$$i = -q_m \cdot \frac{2\pi}{T_0} \cdot \sin\left(\frac{2\pi}{T_0} \cdot t + \phi_0\right) = i_m \cdot \sin\left(\frac{2\pi}{T_0} \cdot t + \phi_0\right)$$

$$= i_m \cdot \cos\left(\frac{2\pi}{T_0} \cdot t + \phi_0 + \frac{\pi}{2}\right),$$

avec $i_m = q_m \cdot \frac{2\pi}{T_0} = C \cdot u_m \cdot \frac{2\pi}{T_0}$.

> Pour s'entraîner : Ex. 5 et 6



Doc. 8 *Représentation de la tension u_C aux bornes du condensateur et de l'intensité i du courant :*

- $u_C(t) = u_m \cdot \cos\left(\frac{2\pi}{T_0} \cdot t\right)$;
- $i = i_m \cdot \cos\left(\frac{2\pi}{T_0} \cdot t + \frac{\pi}{2}\right)$.

3. Comment s'effectuent les échanges d'énergie dans un circuit oscillant ?

Dans les chapitres précédents, nous avons vu que le condensateur peut stocker de l'énergie électrique E_e et que la bobine peut stocker de l'énergie magnétique E_m.

Que se passe-t-il du point de vue énergétique lorsqu'on connecte un condensateur chargé à une bobine ?

3.1 L'énergie d'un circuit (L, C) série

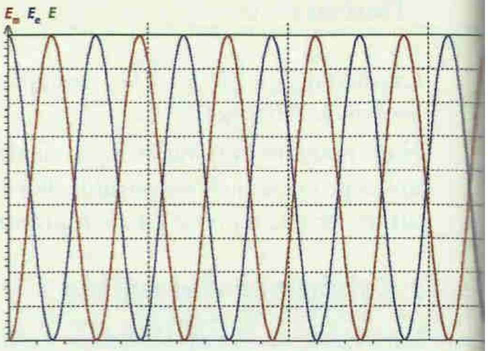
L'énergie d'un circuit (L, C) idéal, circuit oscillant non amorti, est à chaque instant la somme des énergies électrique et magnétique emmagasinées dans le condensateur et dans la bobine :

$$E = E_e + E_m = \frac{1}{2} \cdot C \cdot u^2 + \frac{1}{2} \cdot L \cdot i^2.$$

Le **document 9** montre l'évolution au cours du temps des énergies E_e et E_m. Nous constatons que $E = E_e + E_m$ est constante dans le cas d'un circuit (L, C) idéal.

Lorsque $u_C = u_m$, nous avons $i = 0$ et lorsque $u_C = 0$, $i = i_m$,

donc l'énergie totale E s'écrit : $E = \frac{1}{2} \cdot C \cdot u_m^2 = \frac{1}{2} \cdot L \cdot i_m^2$.

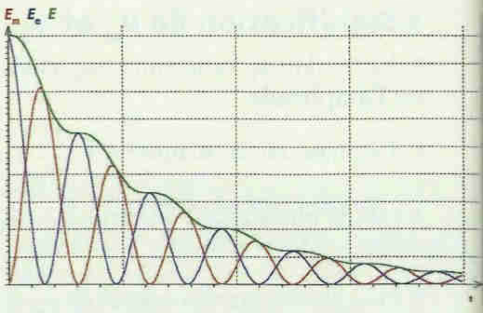


Doc. 9 *Évolution, au cours du temps, des énergies électrique E_e (courbe bleue) et magnétique E_m (courbe rouge), ainsi que l'énergie totale E (courbe verte) dans un circuit (L, C) série.*

3.2 L'énergie d'un circuit (R, L, C) série

Dans le cas d'un circuit (R, L, C) série, il y a **dissipation d'énergie par effet Joule** dans la résistance. L'énergie $E = E_e + E_m = \frac{1}{2} \cdot C \cdot u_C^2 + \frac{1}{2} \cdot L \cdot i^2$ n'est plus constante, elle diminue au cours du temps **[Doc. 10]**.

Dans un circuit (R, L, C), l'amortissement des oscillations est dû à une perte d'énergie par effet Joule.



Doc. 10 *Évolution, au cours du temps, des énergies électrique E_e (courbe bleue) et magnétique E_m (courbe rouge), ainsi que l'énergie totale E (courbe verte) dans un circuit (R, L, C) série.*

Exercice d'entraînement

Le *document 10* présente l'évolution des énergies E_e (courbe bleue), E_m (courbe rouge) et $E = E_e + E_m$ (courbe verte).

1. Que représente le coefficient directeur de la tangente en un point de la courbe verte ? En quelle unité se mesure-t-il ?

2. Comparer les pentes de ces tangentes en un point coïncidant avec un sommet de la courbe rouge et en un point coïncidant avec un sommet de la courbe bleue. Expliquer la différence constatée.

> ***Pour s'entraîner : Ex. 11***

4. Comment peut-on entretenir des oscillations non amorties ?

Les oscillations d'un circuit comportant une bobine et un condensateur sont toujours amorties, car le circuit possède toujours une résistance (bobine, fils de connexion). Il en résulte des pertes d'énergie par effet Joule qui doivent être compensées si on veut entretenir les oscillations.

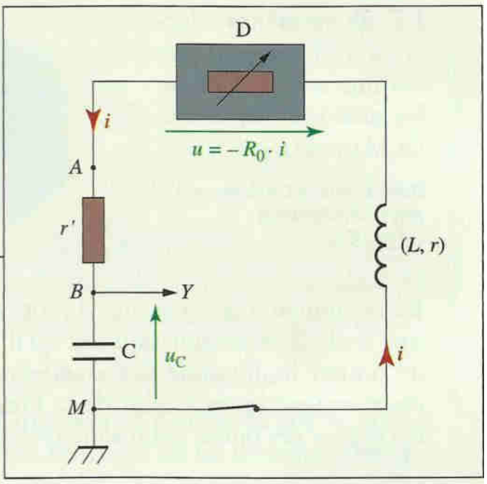
Activité 4

Comment obtenir des oscillations auto-entretenues ?

- Réaliser une association en série d'un condensateur et d'une bobine.
- Brancher le dipôle (R, L, C) aux bornes A et M d'un module électronique possédant une alimentation propre *[doc. 11]*. On note $R = r + r'$.
- Visualiser, avec un ordinateur, la tension u_C aux bornes du condensateur.
- Ajuster la valeur de R_0, résistance de réglage du module électronique, pour obtenir des oscillations d'allure sinusoïdale.

1. Qu'observe-t-on lorsque la valeur de R_0 est trop faible ?

2. Comparer la valeur de la période des oscillations obtenues à la période propre T_0 d'un circuit (L, C) (L, R et C sont connues).



Doc. 11 *Dipôle (R, L, C) branché au module électronique qui compense les pertes par effet Joule. L'alimentation du module n'est pas représentée.*

> Observation

Pour de faibles valeurs de R_0, nous n'observons aucune oscillation.

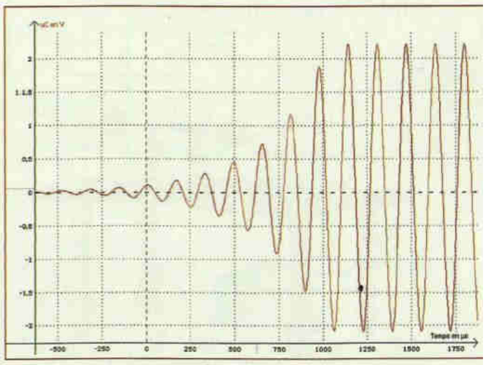
En augmentant la valeur de R_0, pour une valeur particulière, des oscillations prennent naissance *[doc. 12]*. Ces oscillations, d'allure sinusoïdale, ont une période égale à la période propre $T_0 = 2\pi\sqrt{L \cdot C}$ du circuit (L, C).

> Interprétation

Le dipôle (R, L, C) puise périodiquement, à sa propre fréquence, de l'énergie dans le module électronique pour compenser les pertes dues à l'effet Joule. Le module fournit l'énergie pour l'entretien des oscillations.

Les oscillations d'un circuit (R, L, C) série peuvent être entretenues par un module électronique qui compense les pertes d'énergie par effet Joule.

> ***Pour s'entraîner : Ex. 12***



Doc. 12 *Mise en oscillations entretenues d'un circuit (R, L, C).*

Exercices du chapitre Physique 8 : Le circuit (R, L, C)

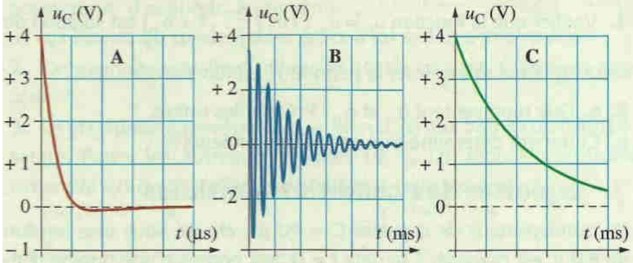
Applications directes

Réaliser l'étude expérimentale d'un circuit (*R*, *L*, *C*)

(§ 1 du cours)

3. Repérer les différents régimes d'un circuit (*R*, *L*, *C*)

On a représenté la tension $u_C(t)$ aux bornes du condensateur de trois circuits (*R*, *L*, *C*) différents. Ces circuits possèdent des condensateurs de même capacité. Les résistances des conducteurs ohmiques sont 10 Ω, 1 000 Ω et 10 000 Ω.



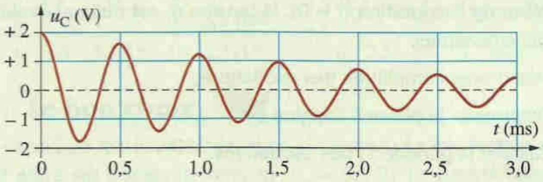
Attribuer à chaque graphique (A, B, C) la valeur de la résistance correspondante.

Réaliser l'étude analytique d'un circuit oscillant (*L*, *C*)

(§ 2 du cours)

4. Mesurer une pseudo-période

Le graphique ci-dessous représente l'évolution au cours du temps de la tension aux bornes du condensateur d'un circuit (*R*, *L*, *C*).



1. Déterminer la pseudo-période des oscillations.

2. La capacité du condensateur est 1,0 mF. En déduire l'inductance de la bobine. On admet que la pseudo-période T est proche de la période propre T_0 d'un dipôle (*L*, *C*).

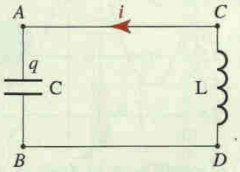
5. Écrire une équation différentielle

On considère le circuit (*L*, *C*) ci-contre.

1. Reproduire le schéma et flécher les tensions u_C et u_L en convention récepteur.

2. Exprimer :

a. la tension u_L en fonction de l'intensité i du courant ;



b. l'intensité i du courant en fonction de la charge q de l'armature A ;

c. la charge q en fonction de u_C ;

d. la tension u_L en fonction de u_C.

3. Écrire une relation entre les tensions u_L et u_C.

4. Établir l'équation différentielle qui décrit l'évolution, au cours du temps, de la tension u_C aux bornes du condensateur.

5. En déduire l'équation différentielle qui décrit l'évolution, au cours du temps, de la charge q du condensateur.

6. Vérifier la solution d'une équation différentielle

La tension u_C aux bornes du condensateur d'un circuit (*L*, *C*) obéit à l'équation différentielle $\ddot{u}_C + \frac{1}{L \cdot C} \cdot u_C = 0$.

1. Vérifier que la fonction $u_C = u_m \cdot \cos\left(\frac{2\pi}{T_0} \cdot t + \phi_0\right)$ est solution de cette équation et exprimer la période T_0 en fonction de L et C.

2. a. Que représentent u_m et ϕ_0 ? Préciser les unités.

b. Comment détermine-t-on ces deux grandeurs ?

7. Exploiter des conditions initiales

Un condensateur de capacité $C = 10$ µF, chargé sous une tension de 8,0 V, est branché, à la date $t = 0$, aux bornes d'une bobine d'inductance $L = 40$ mH, de résistance négligeable.

La tension u_C aux bornes du condensateur d'un circuit (*L*, *C*) obéit à l'équation différentielle :

$$\ddot{u}_C + \frac{1}{L \cdot C} \cdot u_C = 0$$

de solution générale :

$$u_C = u_m \cdot \cos\left(\frac{2\pi}{T_0} \cdot t + \phi_0\right).$$

Un dispositif d'acquisition transmet les valeurs de u_C à un ordinateur qui en donne la représentation graphique.

Au début de l'acquisition ($t = 0$), la tension u_C est nulle et évolue en valeurs croissantes.

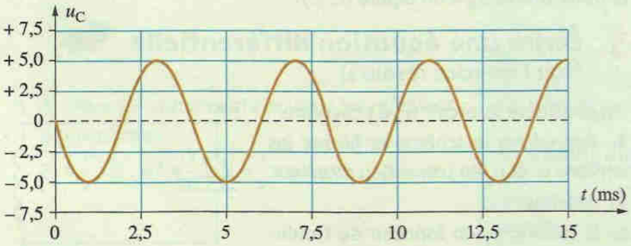
1. Déterminer l'amplitude des oscillations.

2. Déterminer la phase à l'origine ϕ_0.

3. Calculer la période T_0 des oscillations.

4. Donner l'allure de la courbe obtenue sur l'écran de l'ordinateur.

8. Exprimer la tension u_C en fonction du temps



Le graphique ci-dessus présente l'évolution de la tension u_C aux bornes du condensateur d'un circuit (*L*, *C*) et telle que :

$$u_C = u_m \cdot \cos\left(\frac{2\pi}{T_0} \cdot t + \phi_0\right).$$

Déterminer les valeurs numériques des constantes T_0, u_m et ϕ_0.

Calculer l'énergie d'un circuit oscillant

(§ 3 du cours)

10. Calculer des énergies

(voir l'exercice résolu 2)

Un condensateur de capacité $C = 330$ nF initialement chargé sous une tension $u_C = 6{,}0$ V, est branché aux bornes d'une bobine d'inductance L et de résistance r.

1. Quelle est l'énergie initiale du circuit ?

2. À l'issue d'une durée d'oscillations $t = 3\,T$ (T est la pseudo-période du dipôle (*R*, *L*, *C*)), le circuit a perdu le quart de son énergie initiale et toute l'énergie est emmagasinée dans le condensateur.

a. Comment expliquer la perte d'énergie ?

b. Quelle est la tension aux bornes du condensateur ?

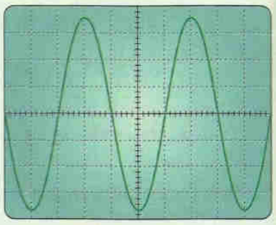
Étudier les oscillations entretenues

(§ 4 du cours)

12. Calculer une période propre

1. Comment réaliser un circuit oscillant, non amorti, à partir d'un dipôle (*R*, *L*, *C*) ? Schématiser le circuit.

2. L'oscillogramme ci-contre montre l'évolution au cours du temps de la tension aux bornes du condensateur.



a. Quelle est la valeur de la période propre T_0 des oscillations ?

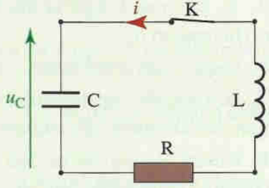
b. En déduire la valeur de l'inductance de la bobine.

Données : $C = 220$ nF.

Sensibilité verticale : 1 V/DIV. Sensibilité horizontale : 0,1 ms/DIV.

Utilisation des acquis

14. Quel graphique choisir ?

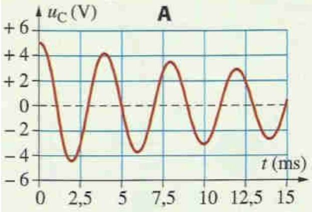


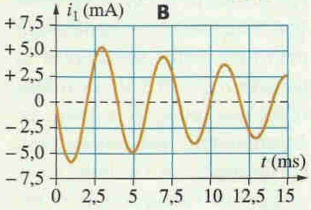
On réalise le montage schématisé ci-contre dans lequel le condensateur est initialement chargé ($u_C > 0$).

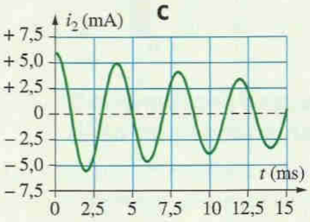
1. Représenter les branchements permettant d'acquérir la tension u_C aux bornes du condensateur grâce à un système informatisé.

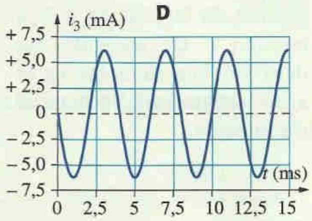
2. On souhaite visualiser l'intensité $i(t)$ du courant. Comment procéder ?

3. Le graphique A représente la tension $u_C(t)$ aux bornes du condensateur. Parmi les autres graphiques (B, C, D), lequel représente l'intensité $i(t)$ du courant correspondant à cette expérience ? SOS



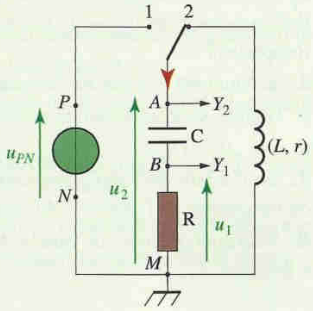




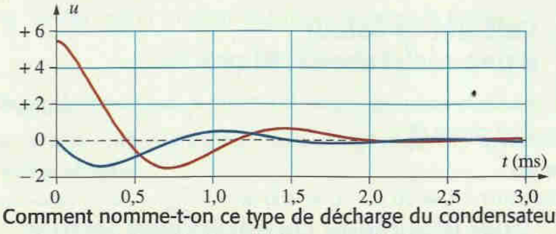


15. Le bon choix

On considère le circuit schématisé ci-dessous. Le générateur maintient entre ses bornes la tension u_{PN} = 5,5 V. Le commutateur est initialement en position 1. À l'instant $t = 0$, début de l'acquisition, le commutateur est déplacé de la position 1 à la position 2. On enregistre les tensions u_1 et u_2 sur les voies Y_1 et Y_2.



À partir des tensions enregistrées, on trace le graphique donnant l'évolution en fonction du temps de la tension u_R aux bornes de la résistance (convention récepteur), puis, après calculs, le graphique donnant l'évolution en fonction du temps de la tension u_C aux bornes du condensateur (convention récepteur) (voir les courbes ci-dessous).



1. Comment nomme-t-on ce type de décharge du condensateur ?

2. a. Comment, à partir des tensions enregistrées, u_1 et u_2, obtient-on la tension u_C ?

b. Lequel, des graphiques ci-dessus, représente u_C ? Justifier.

3. a. Laquelle des tensions représentées indique le mode d'évolution de l'intensité i du courant ?

b. Durant les premières 200 µs, quel est le signe de l'intensité i du courant ? Quel est le sens du courant ?

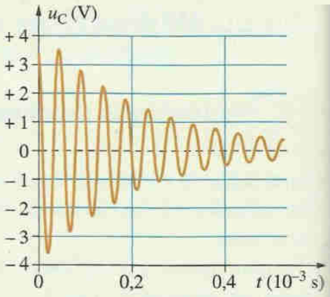
4. a. Donner une valeur approchée de la pseudo-période.

b. La résistance de ce circuit est-elle négligeable ? Justifier la réponse.

17. Calculer la valeur d'une résistance critique

Le graphique ci-après représente la tension u_C aux bornes du condensateur d'un circuit (R, L, C).

Données :
L = 6,80 mH ; R = 50 Ω ; C = 10,0 nF.



1. L'augmentation de la résistance du circuit a-t-elle une influence sur l'amortissement des oscillations ?

2. Définir un régime apériodique.

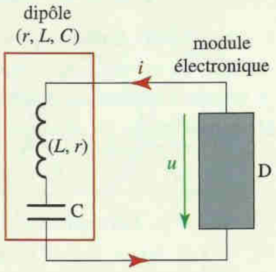
3. Lorsque la résistance est égale à : $R_C = 2 \cdot \sqrt{\frac{L}{C}}$, le régime est critique.

a. Par une analyse dimensionnelle, vérifier que l'expression $2 \cdot \sqrt{\frac{L}{C}}$ s'exprime en ohm.

b. Calculer la valeur de R_C.

c. Donner l'allure du graphique montrant les variations de la tension u_C en fonction du temps, dans le cas du régime critique.

22. Déterminer l'expression de la charge d'un condensateur



Le montage schématisé ci-contre permet d'obtenir des oscillations non amorties aux bornes du condensateur d'un circuit (r, L, C). La tension aux bornes du module électronique D est $u = -r \cdot i$.

1. a. Le circuit représenté ci-contre peut être schématisé très simplement. Le représenter. On considérera ce schéma par la suite.

b. Flécher la tension u_C aux bornes du condensateur et la tension u_L aux bornes de la bobine en convention récepteur.

2. On se propose d'établir l'expression de la charge du condensateur $q = C \cdot u_C$ en fonction du temps.

a. Quelle est la relation entre l'intensité i du courant dans le circuit et la charge q ?

b. Exprimer la tension u_L en fonction de l'intensité i, puis la charge q.

c. Écrire l'équation différentielle régissant l'évolution de la charge q au cours du temps.

3. a. Vérifier que la solution de l'équation est de la forme :

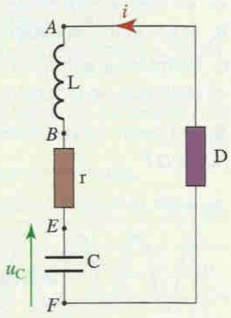
$$q(t) = q_m \cdot \cos\left(\frac{2\pi}{T_0} \cdot t + \phi_0\right).$$

b. Exprimer T_0.

c. À $t = 0$, le condensateur porte une charge négative $-q_0$, maximale en valeur absolue.

Déterminer q_m et ϕ_0. SOS

23. Étudier les énergies lors d'oscillations entretenues



On réalise le montage schématisé ci-contre. Le dipôle D permet d'éviter l'amortissement des oscillations.

1. Quelle est la cause de l'amortissement des oscillations dans un circuit (L, r, C) ?

2. Un ordinateur relié au montage par l'intermédiaire d'un système d'acquisition a permis de visualiser les variations :

- de la tension u_C aux bornes du condensateur de capacité C = 330 µF ;
- de l'intensité $i(t)$ du courant dans le circuit.

On a pour cela programmé le début de l'acquisition lorsque la tension u_C est maximale, égale à 6 V.

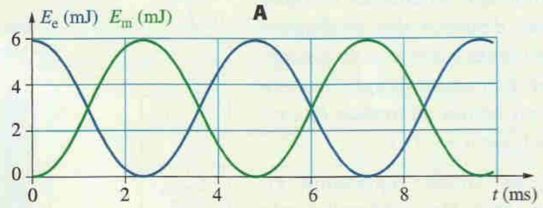
a. Représenter les branchements permettant d'enregistrer la tension u_C.

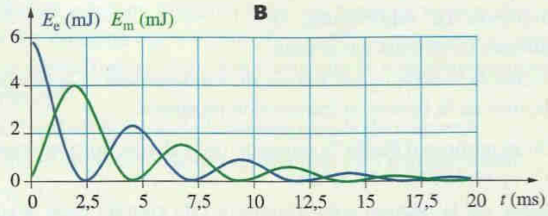
b. Le système d'acquisition ne permet d'enregistrer que des tensions ; il est donc impossible d'obtenir directement l'intensité i du courant. Indiquer comment procéder (branchements et calculs).

3. On visualise les énergies E_e emmagasinée dans le condensateur et E_m localisée dans la bobine.

a. Quelles sont les expressions de ces deux énergies E_e et E_m ?

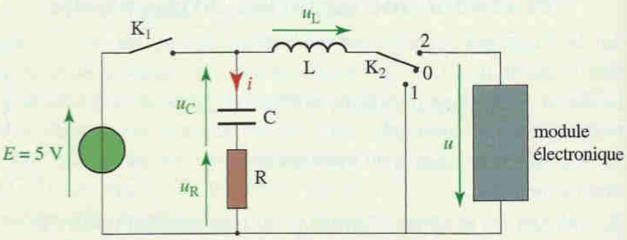
b. Parmi les graphiques suivants (A, B), lequel est possible ?





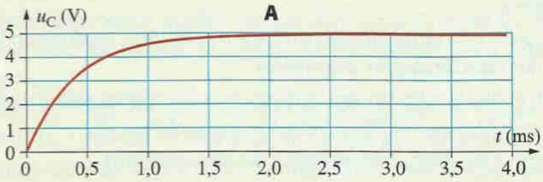
25. Utiliser un dispositif permettant d'entretenir les oscillations

On réalise le montage schématisé ci-dessous.



1. Le commutateur K_2 est en position 0. On ferme l'interrupteur K_1.

Le graphique A représente la tension aux bornes du condensateur en fonction du temps.

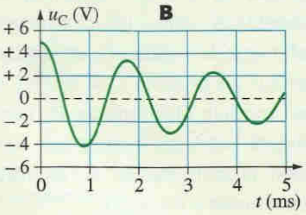


a. Déterminer graphiquement la constante de temps du dipôle (R, C).

b. Sachant que la résistance du conducteur ohmique est $R = 200\ \Omega$, en déduire la capacité du condensateur.

2. L'interrupteur K_1 est maintenant ouvert.

Le commutateur K_2 est en position 1.



a. Le graphique B représente l'évolution de la tension u_C aux bornes du condensateur.

La tension initiale $u_C(0)$ figurant sur le graphique B est-elle en accord avec les informations donnnées par le graphique A ?

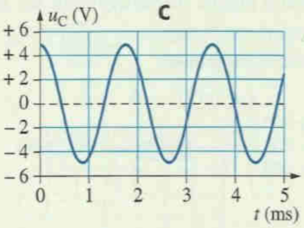
b. Quel est le composant responsable de l'amortissement des oscillations, la résistance de la bobine étant négligeable ?

c. Déterminer graphiquement la pseudo-période T.

d. La valeur de T est pratiquement égale à la période propre d'un circuit (L, C).

Déterminer la valeur de l'inductance de la bobine.

3. On place le commutateur K_2 en position 2.



On ferme l'interrupteur K_1 pour charger de nouveau le condensateur.

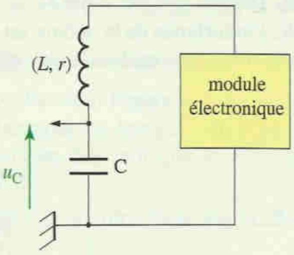
Le condensateur chargé, l'interrupteur K_1 est ouvert et le commutateur K_2 est placé en position 2 à un instant choisi comme nouvelle origine des dates.

a. Écrire une relation entre les tensions u_C, u_L, u_R et u. On souhaite que les oscillations de la tension u_C soient non amorties. En déduire la valeur de la tension u imposée par le module électronique pour qu'il en soit ainsi.

b. Le graphique C correspondant à l'évolution de la tension u_C est-il correct ? Justifier la réponse.

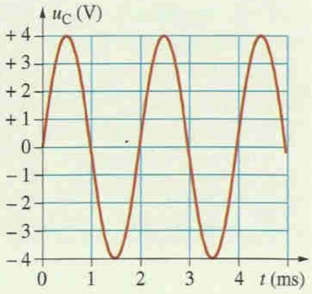
26. Établir l'expression d'une tension en fonction du temps

On se propose de réaliser l'acquisition de la tension u_C aux bornes du condensateur d'un dipôle (L, C) relié à un module électronique permettant d'éviter l'amortissement des oscillations (voir le schéma ci-contre).



A. Première partie

Un élève réalise l'acquisition suivante.



1. Déterminer graphiquement :

a. la période T_0 de cette tension ;

b. l'amplitude u_m de cette tension.

2. Quelle est la valeur de la tension u_C à la date $t = 0$?

3. L'expression de la tension u_C en fonction du temps est :

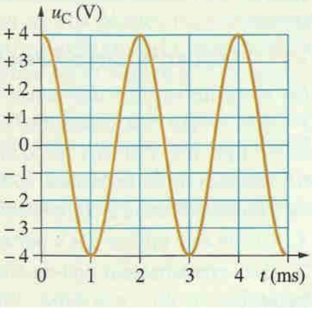
$$u_C = u_m \cdot \sin\left(\frac{2\pi}{T_0} \cdot t + \phi_0\right).$$

a. En utilisant les valeurs numériques déterminées précédemment, calculer ϕ_0.

b. Écrire l'expression de la tension u_C.

B. Seconde partie

Un deuxième élève réalise l'acquisition suivante à partir du même montage.



1. La période et l'amplitude ont-elles été modifiées ?

2. Quelle est la valeur de la tension u_C à la date $t = 0$?

3. En utilisant les valeurs numériques déterminées précédemment, calculer ϕ_0.

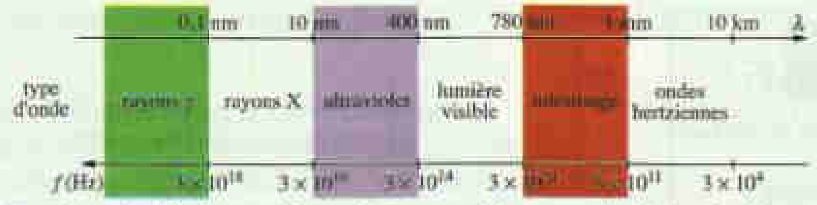
4. Conclure en écrivant l'expression de la tension u_C.

TP P9 et P10 BILAN : Transmission d'information et modulation d'amplitude

Physique Spé 9 et 10

1. La transmission des informations

Il est possible actuellement de communiquer de manière quasiment instantanée sur de très grandes distances.



Doc. 1 *Les ondes électromagnétiques : fréquences et longueurs d'onde dans le vide.*

Les informations, peuvent être transmises par l'intermédiaire d'ondes électromagnétiques **[Doc. 1]** comme par exemple :

- un signal sonore transporté par de la lumière visible (voir page 92) ;

La lumière visible, dont la longueur d'onde dans le vide est comprise entre 400 nm et 800 nm, fait partie de la gamme des ondes électromagnétiques.

- une information envoyée grâce à des ondes infrarouges dans le cas des télécommandes ;
- un signal numérisé transmis par des ondes électromagnétiques qui se propagent par fibres optiques dans la téléphonie ;
- un signal sonore transporté par les ondes hertziennes dans le cas de la radio.

Ces ondes électromagnétiques se propagent dans le vide ou dans l'air avec la célérité $c = 3 \times 10^8$ m . s^{-1}.

Elles sont caractérisées par leur fréquence f et par leur longueur d'onde λ dans l'air ou le vide.

Ces grandeurs sont liées par la relation :

$$\lambda = \frac{c}{f}$$

avec λ exprimé en mètre (m), c en mètre par seconde (m . s^{-1}) et f en hertz (Hz).

Doc. 2 *Antennes d'émission de Radio-Vatican.*

2. Les ondes hertziennes

En 1888, Heinrich HERTZ réussit à l'aide d'un circuit oscillant à produire des ondes électromagnétiques dont la longueur d'onde est un million de fois plus grande que celle de la lumière. On leur donna le nom d'ondes radio ou ondes hertziennes **[Doc. 1]**.

Les ondes hertziennes utilisées en radio, dont les longueurs d'onde dans le vide sont comprises entre 1 cm et 2 000 m, se propagent depuis une antenne d'émission **[Doc. 2]** jusqu'à une antenne de réception **[Doc. 3]**.

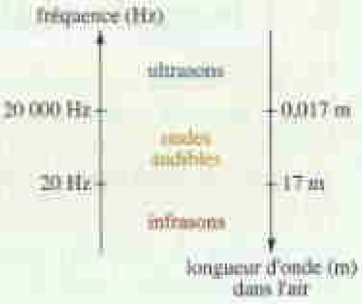
Dans le cas de la radio, l'information est transmise à distance, sans déplacement de matière en modulant une onde hertzienne qui se propage entre un émetteur et un récepteur.

Doc. 3 *Antenne de réception.*

3. La transmission d'informations par modulation d'une tension

Une onde sonore est transformée en signal électrique de même fréquence par un microphone.

Ce signal électrique ne peut être transmis directement par voie électromagnétique. En effet, les ondes électromagnétiques, de faibles et de mêmes fréquences que les ondes sonores, se propagent mal dans l'air **[Doc. 4]**.



Doc. 4 *Fréquences des ondes sonores.*

On transmet l'information (signal modulant) en modulant une onde électromagnétique de haute fréquence (porteuse).

Cette onde électromagnétique est engendrée par une tension sinusoïdale que l'on modélise par une fonction mathématique de la forme :

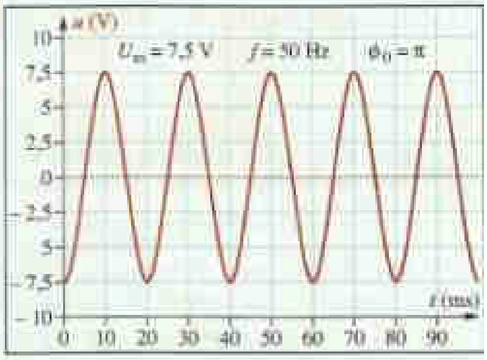
$$u(t) = U_m \cdot \cos(2\pi \cdot f \cdot t + \phi_0)$$ **[Doc. 5]**.

Ses paramètres sont :

- **U_m, l'amplitude ;**
- **f, la fréquence $\left(f = \frac{1}{T}\right)$;**
- **ϕ_0, la phase à l'origine des dates. Sa valeur dépend de la date de déclenchement de l'acquisition.**

La transmission de l'information peut être réalisée par modulation de l'amplitude, de la fréquence ou de la phase à l'origine de l'onde porteuse par le signal informatif à transmettre.

On étudiera la transmission par modulation d'amplitude.



Doc. 5 *Tension modélisée par la fonction mathématique : $u(t) = 7{,}5 \cdot \cos(2\pi \cdot 50t + \pi)$.*

4. La modulation d'amplitude

4.1 Le montage multiplieur

On utilise un circuit intégré appelé multiplieur afin de réaliser une modulation d'amplitude. Le multiplieur comporte deux entrées. On applique sur l'une des entrées la tension modulante $u_1(t)$, somme de la tension $u(t)$ (signal à transmettre) et d'une tension continue U_0 nommée tension de décalage.

On applique la tension porteuse $u_2(t)$ de haute fréquence F sur la deuxième entrée **[Doc. 6]**.

Pour simplifier, nous supposerons que l'information à transmettre se limite à une seule grandeur sinusoïdale de fréquence f.

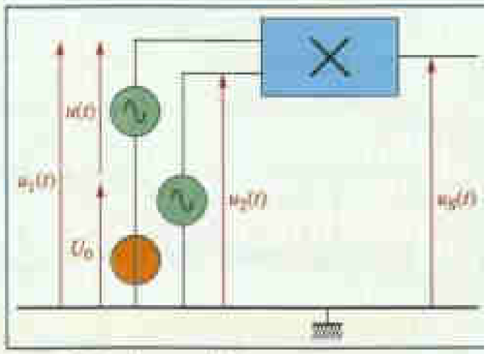
Le circuit multiplieur donne en sortie une tension $u_S(t)$ telle que :

$$u_S(t) = k \cdot u_1(t) \cdot u_2(t) = k \cdot [u(t) + U_0] \cdot u_2(t).$$

Le coefficient multiplicateur k dépend du multiplieur, il est exprimé en V^{-1}.

Cette tension u_S engendre des oscillations électriques dans l'antenne reliée à la sortie du multiplieur.

Ces oscillations électriques créent une onde électromagnétique qui se propage alors dans tout l'espace.

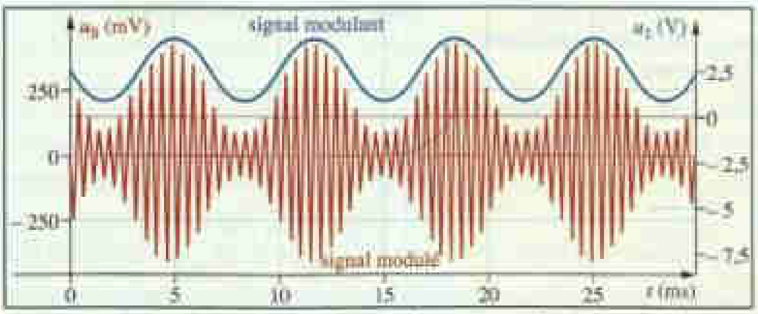


Doc. 6 *Montage multiplieur.*
$u_2(t)$: porteuse de fréquence F = 2 000 Hz ;
$u(t)$: signal à transmettre de fréquence f = 150 Hz.

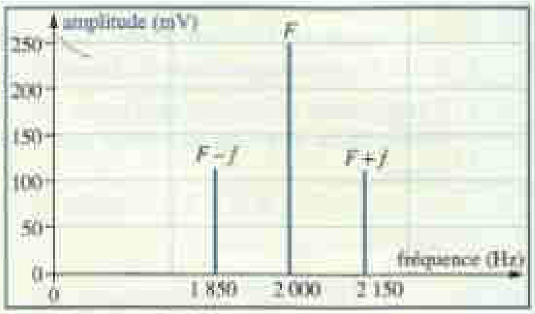
4.2 Le signal modulé

La modulation est satisfaisante lorsque l'enveloppe supérieure du signal modulé (représenté en rouge) « suit » les variations du signal modulant (représenté en bleu) [Doc. 7]. L'amplitude du signal modulé est alors fonction affine du signal modulant.

Une analyse de FOURIER permet d'obtenir le spectre de fréquences du signal modulé $u_S(t)$ [Doc. 8].



Doc. 7 *Le signal modulant u_1 de fréquence f = 150 Hz et le signal modulé u_S. Pour une meilleure lisibilité, les échelles verticales des courbes u_S et u_1 sont différentes.*



Doc. 8 *Spectre de fréquences.*

On observe trois fréquences. Le signal modulé est donc composé de la somme de trois signaux sinusoïdaux de fréquences respectives [Doc. 8] :

$$F-f = 1\,850 \text{ Hz}, \quad F = 2\,000 \text{ Hz} \quad \text{et} \quad F+f = 2\,150 \text{ Hz}.$$

Retrouvons ces fréquences en calculant l'expression de la tension modulée dans le cas de tensions sinusoïdales. L'expression de la tension modulante est :

$$u_1(t) = U_0 + U_m \cdot \cos(2\pi \cdot f \cdot t).$$

L'expression de la tension porteuse est :

$$u_2(t) = U_{2m} \cdot \cos(2\pi \cdot F \cdot t).$$

Afin de simplifier les calculs, on considère que les phases à l'origine sont égales à zéro.

$$u_S(t) = k\,(U_0 + U_{1m} \cdot \cos(2\pi \cdot f \cdot t)) \cdot U_{2m} \cdot \cos(2\pi \cdot F \cdot t).$$

On écrit généralement :

$$u_S(t) = A\,(1 + m \cdot \cos(2\pi \cdot f \cdot t)) \cdot \cos(2\pi \cdot F \cdot t)$$

en posant $A = k \cdot U_0 \cdot U_{2m}$ et $m = \dfrac{U_m}{U_0}$ (taux de modulation).

On développe :

$$u_S(t) = A\,.\,\cos(2\pi \cdot F \cdot t) + A \cdot m\,.\,\cos(2\pi \cdot f \cdot t) \cdot \cos(2\pi \cdot F \cdot t).$$

Rappel : $\cos a\,.\,\cos b = \dfrac{1}{2}\,[\cos(a+b) + \cos(a-b)]$.

$$u_S(t) = A\,.\,\cos(2\pi \cdot F \cdot t) + A \cdot m \cdot \frac{1}{2}\,[\cos(2\pi(F+f)t) + \cos(2\pi\,(F-f)t)].$$

On obtient bien une tension $u_S(t)$, somme de trois fonctions sinusoïdales de fréquences :

$$F,\ F-f \ \text{ et } \ F+f.$$

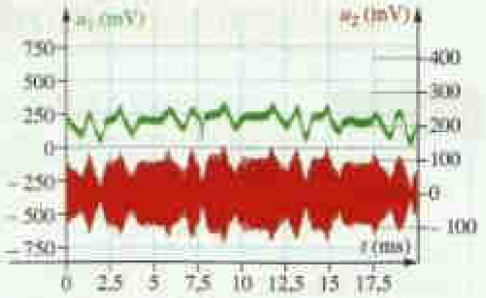
4.3 Les signaux réels modulés

En réalité, pour un émetteur radio dont la porteuse est $F = 162$ kHz, les fréquences des signaux réels à transmettre [Doc. 9] vont de 100 Hz à 5 kHz (signaux audio).

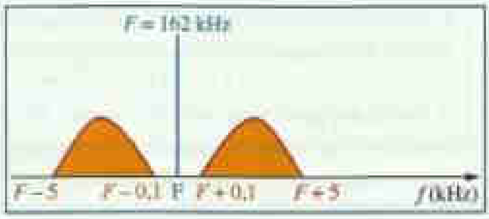
Le spectre va donc, outre la porteuse, comporter deux bandes latérales [Doc. 10] [162 – 5 ; 162 – 0,1] et [162 + 0,1 ; 162 + 5].

Chaque station d'émission radio en modulation d'amplitude peut légalement émettre sur une bande de 9 kHz de largeur centrée sur la porteuse.

Les fréquences supérieures à 4,5 kHz ne pourront donc pas être transmises. La modulation d'amplitude ne permet donc pas de reproduire fidèlement des signaux sonores complexes.



Doc. 9 *Un exemple de signal réel modulé.*
Le signal modulant est représenté en vert et le signal modulé en rouge.
Pour une meilleure lisibilité, les échelles des courbes u_1 et u_2 sont différentes.



Doc. 10 *Spectre de fréquences dans le cas d'une modulation réelle.*

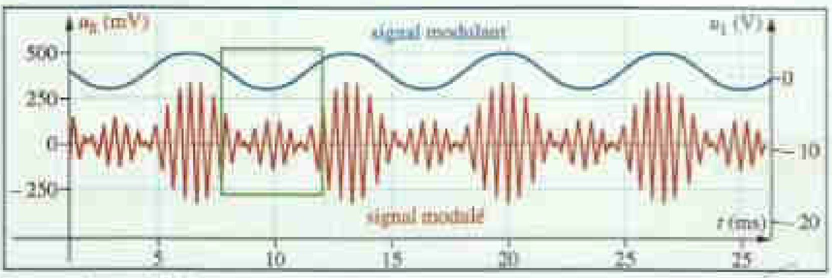
4.4 La surmodulation

Pour obtenir une modulation satisfaisante, la tension de décalage U_0 doit être supérieure à l'amplitude de la tension du signal $u(t)$ (signal à transmettre) transportant l'information : dans ce cas, le taux de modulation m est tel que :

$$m = \frac{U_{\max}}{U_0} < 1 .$$

Si le taux de modulation est supérieur à 1, on observe un phénomène de surmodulation [Doc. 11].

L'enveloppe supérieure du signal modulé ne « suit » plus les variations du signal modulant.



Doc. 11 *Surmodulation.*
Pour une meilleure lisibilité, les échelles verticales des courbes u_S et u_1 sont différentes.

Dans l'encadré vert, l'enveloppe supérieure du signal modulé ne « suit » pas les variations du signal modulant.

Dans ce cas, l'émission radio est de mauvaise qualité. La réception radio sera également de mauvaise qualité.

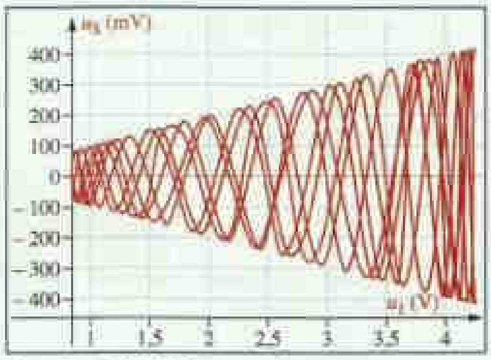
4.5 La qualité de la modulation

Afin de vérifier si la modulation est satisfaisante, on utilise la méthode du « trapèze ».

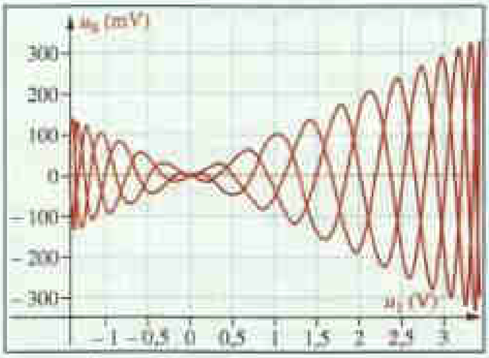
On représente le graphique de la tension de sortie $u_S(t)$ en fonction de la tension modulante $u_1(t)$.

La modulation est satisfaisante lorsque le graphique obtenu a la forme d'un trapèze [Doc. 12. a].

En revanche, lorsqu'il y a surmodulation le graphique n'a plus la forme d'un trapèze [Doc. 12. b].



Doc. 12. *a Modulation correcte.*



Doc. 12. *b Modulation incorrecte.*

Exercices Spé Physique 9-10 : Transmission d'information et modulation d'amplitude

S'autoévaluer

1. QCM : Tension sinusoïdale

Une tension a pour expression $u = 3\cos(2\pi \cdot 200\, t)$.
Dans cette expression t est le temps exprimé en seconde.
Quelles sont les propositions exactes se rapportant à cette tension ?

a. Son amplitude est de 6 V.
b. Sa valeur moyenne est nulle.
c. Sa période est de 5 ms.
d. Elle est sinusoïdale.

2. QCM : Ondes hertziennes

Quelles sont les propositions exactes ?

a. Les ondes hertziennes sont des ondes mécaniques.
b. Comme les ondes sonores, les ondes hertziennes ne se propagent pas dans le vide.
c. Une onde de fréquence $f = 40$ kHz peut être une onde de lumière visible.
d. Les ondes hertziennes se propagent dans le vide à $3{,}00 \times 10^8$ m . s^{-1}.

3. QCM : Modulation d'amplitude

Deux tensions d'équation :

$$u_1(t) = 3 + 2 \cdot \cos(2\pi \cdot f_1 \cdot t) \text{ et } u_2(t) = 4 \cdot \cos(2\pi \cdot f_2 \cdot t)$$

sont appliquées aux entrées d'un multiplieur. On a $f_1 << f_2$.
La tension obtenue à la sortie du multiplieur est notée u_S.
Quelles sont les propositions exactes ?

a. La tension de fréquence f_2 est la tension modulante.
b. L'amplitude de u_S est une fonction affine de la tension modulante.
c. L'amplitude de u_S est constante.
d. La fréquence de u_S est égale à la moyenne de f_1 et de f_2.

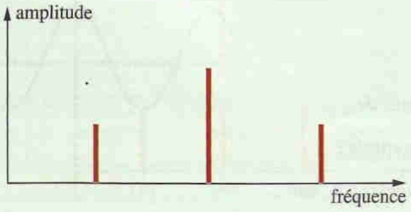
4. QCM : Qualité d'une modulation

Une tension modulée est obtenue à partir de la multiplication de deux tensions u_1 et u_2 dont les expressions en fonction du temps sont :

- $u_1(t) = U_0 + U_{1\max} \cdot \cos(2\pi \cdot f \cdot t)$;
- $u_2(t) = U_{2\max} \cdot \cos(2\pi \cdot F \cdot t)$ avec F très supérieur à f.

Quelles sont les propositions exactes ?

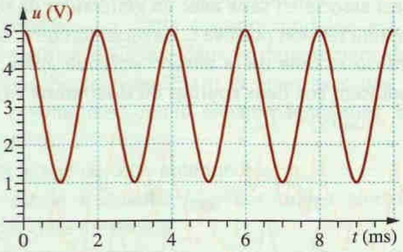
a. U_0 est appelée « tension de décalage ».
b. Le taux de modulation est $m = \dfrac{U_{2\max}}{U_{1\max}}$.
c. Il y a surmodulation lorsque $U_0 < U_{1\max}$.
d. Le spectre en fréquences de la tension modulée à l'allure suivante.



Utiliser les acquis

5. De la courbe à l'équation

La courbe ci-dessous représente l'enregistrement d'une tension permettant de réaliser une modulation d'amplitude.



1. L'équation d'une telle tension sinusoïdale peut être écrite :

$$u_S(t) = U_{\max} \cos(2\pi \cdot f \cdot t + \Phi_0) + U_0.$$

Comment appelle-t-on les grandeurs $U_{\max}$, f, Φ_0 et U_0 ?

2. Déterminer les valeurs de f, U_0 et $U_{\max}$ correspondant au graphique de la tension représentée ci-dessus.

3. a. Quelle est la valeur numérique de la tension à la date $t = 0$ s ?

b. En utilisant l'expression donnée à la *question* **1**, établir l'expression littérale de $u_S(0)$.

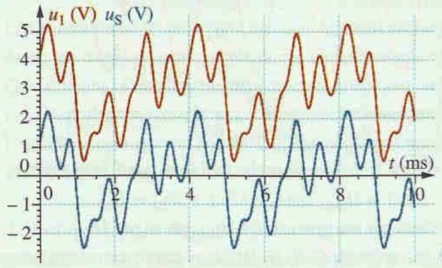
c. Déduire des résultats précédents la valeur de Φ_0.

4. Donner l'expression numérique de la tension u_S en fonction du temps.

7. Émission radio au lycée

Un groupe d'élèves souhaite réaliser une expérience d'émission d'ondes électromagnétiques lors d'une séance de Travaux pratiques. Pour cela ils captent, avec un microphone, le son produit par un instrument de musique et ils utilisent un générateur de tension continue, un G.B.F., un circuit multiplieur, un amplificateur et une antenne.

1. Le micro est associé en série avec un générateur de tension continue délivrant une tension positive E. L'acquisition de la tension produite par le micro et celle de la tension obtenue après ajout de la tension E conduisent aux deux courbes du ***document 1*** ci-dessous.



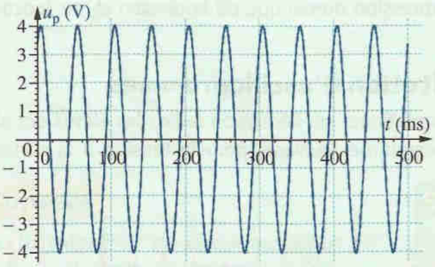
Doc. 1

a. Quelle est la fréquence f_{son} du son produit par l'instrument ?

b. Quelle est la tension correspondant au signal produit par le micro ?

c. Quelle est la valeur de la tension E ?

2. Le G.B.F. produit une tension dont l'enregistrement est donné sur le ***document 2***.

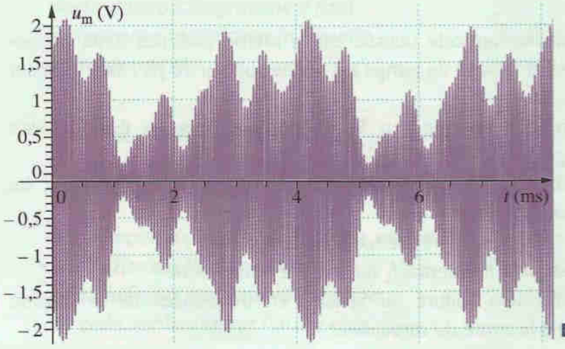


Doc. 2

a. Quel sera le rôle de cette tension dans l'expérience que souhaitent réaliser les élèves ?

b. Quelle est la fréquence f_p de cette tension ? Quelle est son amplitude U_p ?

3. Les deux tensions précédentes sont appliquées sur les entrées du multiplieur. L'enregistrement de la tension obtenue à la sortie du multiplieur conduit au ***document 3***.



Doc. 3

4. a. Quelle opération mathématique réalise le multiplieur ?

b. En utilisant la courbe du ***Doc. 1***, expliquer pourquoi la modulation est satisfaisante ?

c. Pourquoi l'utilisation du générateur continu, délivrant la tension E, est indispensable dans cette expérience ?

5. L'amplificateur est intercalé entre la sortie du multiplieur et l'antenne.

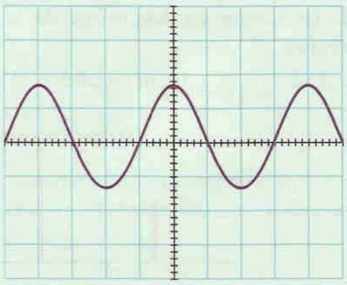
a. Quel est le rôle de l'antenne ?

b. Quel est le rôle de l'amplificateur ?

9. Qualité d'une modulation

On réalise une expérience de modulation à partir de deux tensions sinusoïdales.

L'oscillogramme de la tension correspondant à la porteuse est donné sur le ***document 1***.

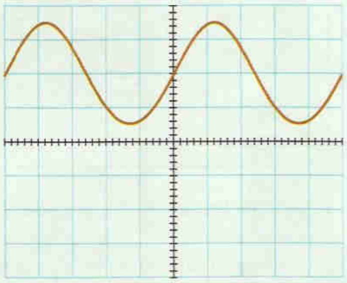


Doc. 1 *Réglages de l'oscilloscope :*
- *échelle horizontale :* $5\ \mu s \cdot div^{-1}$;
- *échelle verticale :* $2\ V \cdot div^{-1}$.

1. Quelle est la fréquence f_p de la porteuse ?
Quelle est son amplitude U_{Pmax} ?

2. Pour moduler l'amplitude de la porteuse on utilise une tension modulante sinusoïdale de fréquence f_S, d'amplitude U_{Smax} et de décalage U_{S0}.
On note m le taux de modulation de la tension modulée en amplitude. Rappeler l'expression de m en fonction des caractéristiques de la tension modulante.

3. L'oscillogramme de la tension modulante utilisée est donné sur le ***document 2***.



Doc. 2 *Réglages de l'oscilloscope :*
- *échelle horizontale :* $1\ ms \cdot div^{-1}$;
- *échelle verticale :* $0{,}5\ V \cdot div^{-1}$.

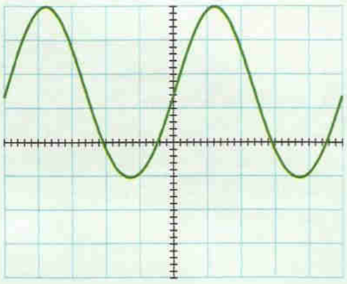
Le zéro des tensions est réglé au centre de l'écran.

a. Quelle est la fréquence f_S de la tension modulante ?
Quelle est son amplitude U_{Smax} ? Quel est son décalage U_{S0} ?

b. Quelle est la valeur du taux de modulation ?

c. La modulation est-elle de bonne qualité ?

4. On utilise maintenant une tension modulante sinusoïdale dont l'oscillogramme est donné sur le ***document 3***.



Doc. 3 *Réglages de l'oscilloscope :*
- *échelle horizontale :* $1\ ms \cdot div^{-1}$;
- *échelle verticale :* $1\ V \cdot div^{-1}$.

Le zéro des tensions est réglé au centre de l'écran.

a. Quelle est la fréquence f'_S de la tension modulante ?
Quelle est son amplitude U'_{Smax} ? Quel est son décalage U'_{S0} ?

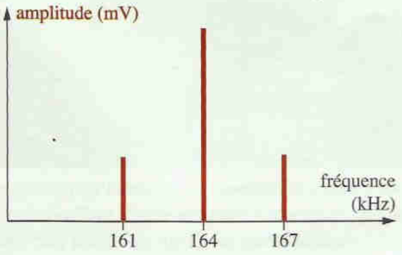
b. Quelle est la valeur du taux de modulation ?

c. La modulation est-elle de bonne qualité ?

5. On utilise enfin une tension modulante dont les caractéristiques sont $f_S = 40$ kHz, $U_{Smax} = 1$ V et $U_{S0} = 2$ V.
La modulation est-elle de bonne qualité ?

10. Exploitation d'un spectre

Le spectre en fréquences d'une tension sinusoïdale modulée en amplitude par une autre tension sinusoïdale est donné ci-dessous.



1. Quelle est la fréquence :

a. de la porteuse ?

b. du signal modulant ?

2. En notant A l'amplitude de la composant centrale, les composantes latérales ont une amplitude $a = \dfrac{m \cdot A}{2}$.
Quelle est la valeur du taux de modulation m ?

3. Après amplification, cette tension modulée est envoyée sur l'antenne émettrice d'Allouis, dans le département du Cher. Cette antenne a une hauteur de 350 m et émet avec une puissance de 2 MW. La célérité des ondes électromagnétiques dans l'air est $c = 3{,}00 \times 10^8\ m \cdot s^{-1}$.

a. Quel est le rôle de cette antenne ?

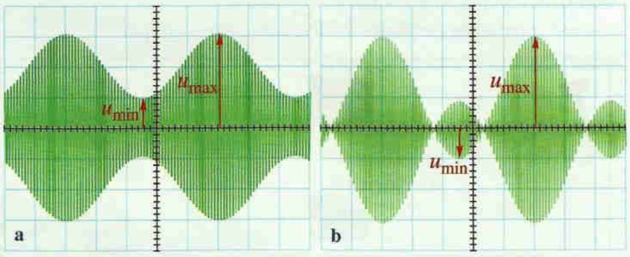
b. Quelle est la fréquence f_{OEM} des ondes électromagnétiques produites par cette antenne ?

c. Ces ondes ont-elle une amplitude constante ?

d. Quelle est, dans l'air, leurs longueurs d'onde ?

11. Méthode du trapèze

Lors d'expériences sur la modulation d'amplitude on a obtenu, à partir de deux tensions sinusoïdales, les enregistrements **a** et **b** ci-dessous.



1. Que peut-on dire de la qualité de la modulation dans chaque cas ?
Comment nomme-t-on le phénomène mis en évidence sur l'oscillogramme **b** ?

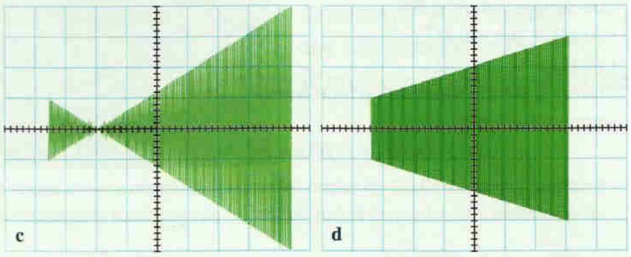
2. Le taux de modulation de la tension modulée, noté m, est égal à :

$$m = \frac{u_{max} - u_{min}}{u_{max} + u_{min}}.$$

a. Rappeler la condition sur m pour avoir une modulation de bonne qualité.

b. Calculer la valeur de m dans chaque cas. Ces résultats confirment-ils la réponse donnée à la *question* **1** ?

3. Pour observer différemment la tension modulée on utilise la méthode du trapèze.
On obtient alors les oscillogrammes **c** et **d** ci-dessous.



a. Décrire en quelques lignes la méthode du trapèze.

b. Quelle est la figure obtenue par cette méthode lorsque la modulation est de bonne qualité ?

c. Associer à chaque oscillogramme **a** et **b** la figure **c** ou **d** obtenue par la méthode du trapèze.

TP P11 BILAN : La démodulation d'amplitude et le récepteur radio

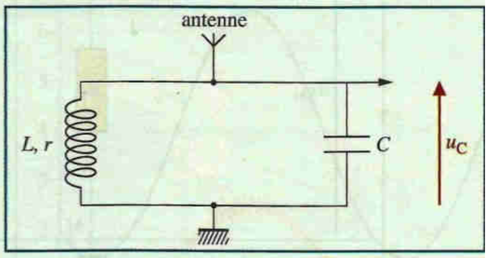
Nous avons vu dans le chapitre précédent comment émettre un signal modulé en amplitude. La réception radio consiste à capter ce signal, le démoduler afin de récupérer le signal informatif et le transformer en signal sonore.

On se propose, pour simplifier l'étude, d'utiliser un signal informatif sinusoïdal de fréquence f.

1. Réception du signal modulé en amplitude : le circuit d'accord

Pour filtrer le signal modulé en amplitude, il faut un circuit électrique capable de sélectionner une bande de fréquences comprise entre $F-f$ et $F+f$, avec F la fréquence de la porteuse et f la fréquence du signal modulant.

La sélection se fait sur un poste radio en tournant le bouton de recherche de station. On intervient alors sur le circuit d'accord constitué d'une bobine et d'un condensateur associés en parallèle en modifiant soit l'inductance de la bobine, soit la capacité du condensateur **[Doc. 1]**.



Doc. 1 *Schéma du circuit d'accord d'un récepteur radio. La tension u_C aux bornes du condensateur est modulée en amplitude.*

Au § 1, page 106, on a observé que l'amplitude de la tension aux bornes du dipôle (L, C) passe par un maximum U_{Cmax} pour une fréquence égale à la fréquence propre F_0 du dipôle (L, C) parallèle **[Doc. 2]**, soit :

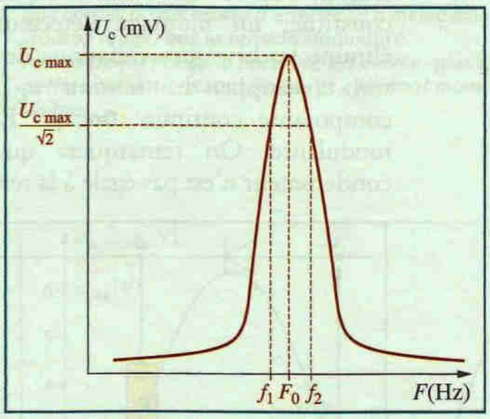
$$F_0 = \frac{1}{2\pi\sqrt{LC}}.$$

On détermine graphiquement les deux fréquences f_1 et f_2 pour lesquelles la tension aux bornes du dipôle (L, C) est égale à $\frac{U_{\text{Cmax}}}{\sqrt{2}}$.

Pour toutes les fréquences comprises entre f_1 et f_2, la tension U_C est supérieure à $\frac{U_{\text{Cmax}}}{\sqrt{2}}$.

Cela correspond aux fréquences des signaux convenablement sélectionnés par le dipôle (L, C).

La plage de fréquence $\Delta f = f_2 - f_1$ est appelée bande passante à – 3 dB du dipôle (L, C). Le dipôle (L, C) est utilisé comme filtre passe-bande pour la tension.



Doc. 2 *Courbe de réponse en tension d'un dipôle (L, C) soumis à une tension sinusoïdale de fréquence F.*

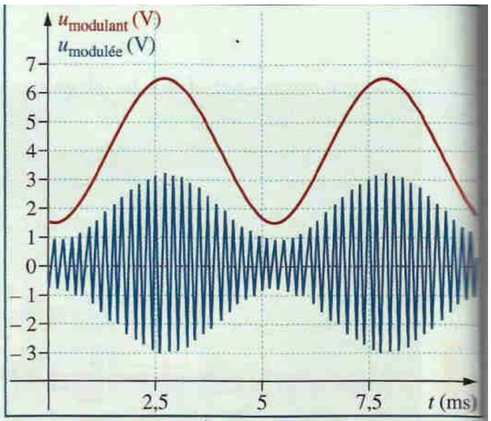
Pour une bonne réception du signal modulé en amplitude d'une radio :

- **un dipôle (L, C) servant de circuit d'accord doit être relié à l'antenne de réception de la radio ;**
- **la fréquence propre F_0 du circuit d'accord utilisé en filtre passe-bande doit être égale à la fréquence F de la porteuse ;**
- **la bande passante Δf du circuit d'accord doit encadrer le spectre en fréquence $[F-f, F+f]$ du signal modulé en amplitude, sans être trop large, afin de ne pas capter le spectre en fréquence des stations voisines.**

2. La démodulation

Le circuit d'accord permet de sélectionner le signal modulé en amplitude. Le signal informatif ou modulant est contenu dans les enveloppes supérieure et inférieure du signal modulé en amplitude **[Doc. 3]**.

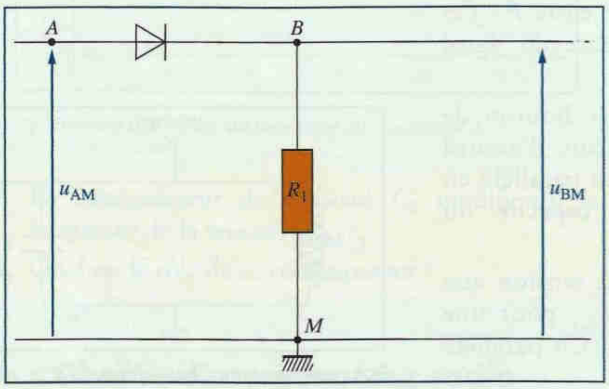
La démodulation va permettre d'isoler ce signal informatif.



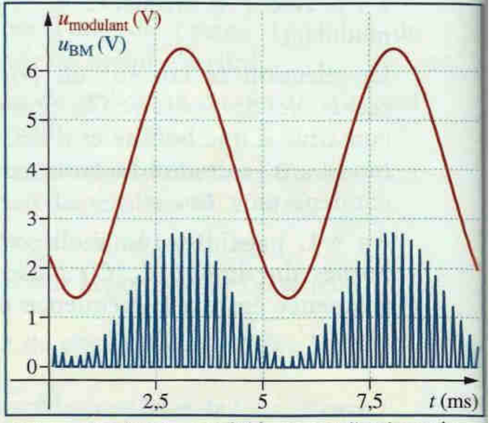
Doc. 3 *Signal modulé en amplitude (en bleu) et signal informatif (en rouge). La porteuse a une fréquence F beaucoup plus grande que la fréquence f du signal informatif.*

2.1 Le montage redresseur

La diode associée au conducteur ohmique de résistance R_1 **[Doc. 4]** ne laisse passer le courant que dans un sens (de A vers B). Cela élimine les valeurs négatives de la tension modulée en amplitude u_{AM} **[Doc. 5]**. La tension modulée u_{BM} est dite redressée.



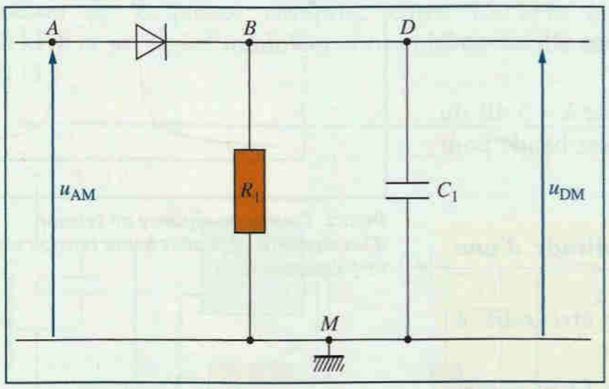
Doc. 4 *Montage redresseur. La tension modulée u_C aux bornes du condensateur du circuit d'accord est appliquée entre A et M : $u_C = u_{\text{AM}}$.*



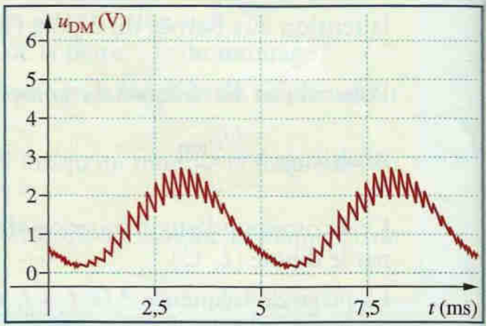
Doc. 5 *Tension u_{BM} modulée en amplitude après redressement.*

2.2 Le montage détecteur d'enveloppe

L'ajout d'un condensateur de capacité C_1 au montage précédent permet de constituer un montage détecteur d'enveloppe **[Doc. 6]**. Ce montage élimine les brusques variations de la tension redressée et permet d'isoler son enveloppe. La tension u_{DM} obtenue est dite démodulée avec composante continue **[Doc. 7]**. Elle a la même allure que la tension modulante. On remarquera que la tension u_{DM} obtenue avec le condensateur n'est pas égale à la tension u_{BM} obtenue sans le condensateur.



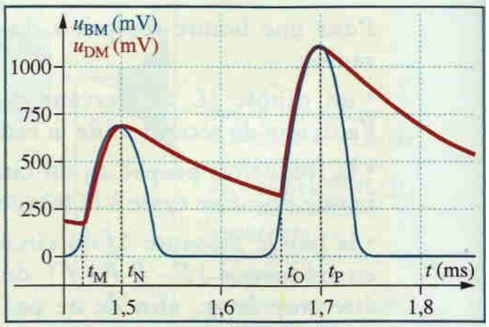
Doc. 6 *Pour détecter l'enveloppe, on associe au montage redresseur le condensateur C_1.*



Doc. 7 *Tension u_{DM} à la sortie du détecteur d'enveloppe.*

Comment se comporte le dipôle R_1C_1 lorsqu'il est soumis à la tension modulée en amplitude redressée ?

À la date t_{M} **[Doc. 8]** le condensateur est soumis à la tension modulée redressée u_{BM} de valeur supérieure à la tension à ses bornes u_{DM}. Le condensateur se charge de façon quasi instantanée.



Doc. 8 *Tension modulée redressée u_{BM} et tension u_{DM} à la sortie d'un montage détecteur de crête.*

La tension u_{DM} suit l'évolution du signal modulé jusqu'à la date t_N.

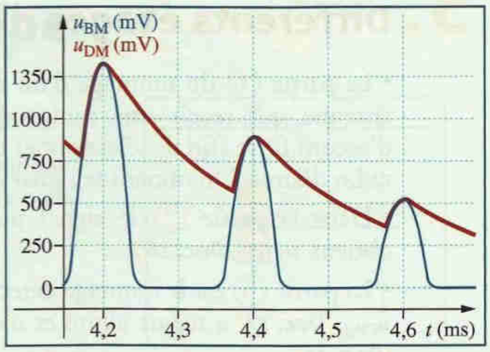
Au-delà de la date t_N, la tension modulée redressée u_{BM} est inférieure à u_{DM}. La diode est bloquée, le condensateur se décharge à travers le conducteur ohmique de résistance R_1 jusqu'à la date t_O.

Lors de la décharge, le dipôle R_1C_1 a une constante de temps $\tau_1 = R_1C_1$. Afin que la décharge ne soit pas trop rapide, τ_1 doit être nettement supérieure à la période T de la porteuse, $T << \tau_1$.

À la date t_O, la tension modulée redressée u_{BM} devient supérieure à u_{DM}. Le condensateur se charge à nouveau instantanément en suivant l'évolution de la tension modulée jusqu'à la date t_P.

Nous venons de voir que la décharge du condensateur à travers R_1 doit être lente par rapport à la période T de la porteuse. Il faut, en revanche, qu'elle soit suffisamment rapide par rapport à la période T_{mod} du signal modulant. On peut le noter par $\tau_1 < T_{modulant}$ **[Doc. 9]**.

Dans le cas contraire, la tension u_{DM} à la sortie de détecteur d'enveloppe n'a plus l'allure du signal modulant.



Doc. 9 *Le condensateur se décharge suffisamment vite. L'allure de la courbe de la tension u_{DM} se rapproche de celle de l'enveloppe du signal modulant.*

Le dipôle R_1C_1 du montage détecteur d'enveloppe doit avoir une constante de temps τ_1 telle que :

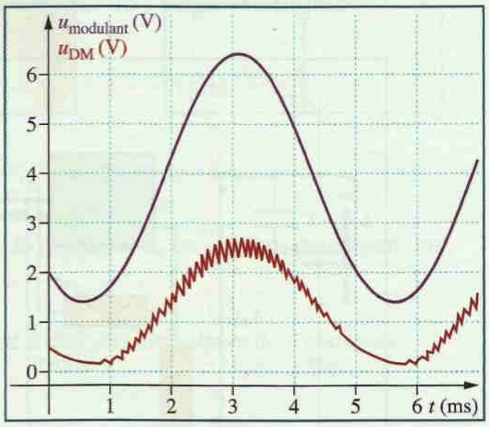
$$T_{porteuse} << \tau_1 < T_{modulant}.$$

Et donc :

$$f < \frac{1}{\tau_1} << F$$

avec f la fréquence du signal informatif ou modulant et F celle de la porteuse.

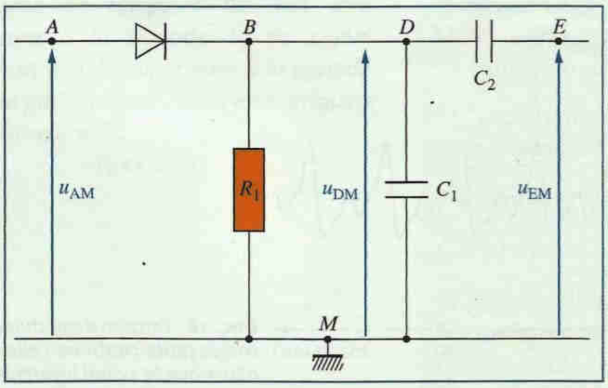
Les conditions ci-dessus étant respectées, la tension u_{DM} à la sortie du montage détecteur d'enveloppe aura une allure d'autant plus proche de celle du signal informatif (u modulant) que la fréquence F de la porteuse sera élevée **[Doc. 10]**.



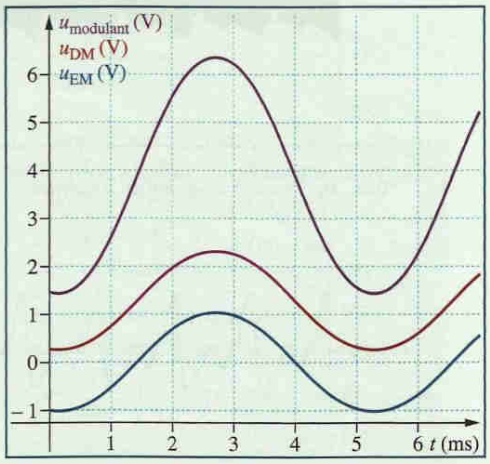
Doc. 10 *Aux petites oscillations près, la tension aux bornes du détecteur d'enveloppe a même allure (courbe rouge) que la tension modulante.*
Plus la fréquence de la porteuse est élevée, plus les petites oscillations sont lissées et elles sont moins visibles.

2.3 Élimination de la composante continue

La tension u_{DM} a la même allure et la même fréquence que celles du signal informatif. Cette tension a une composante continue que l'on élimine en ajoutant un condensateur de capacité C_2 à la sortie du montage détecteur d'enveloppe **[Doc. 11]**. La tension u_{EM} est symétrique par rapport à l'axe des abscisses **[Doc. 12]**.



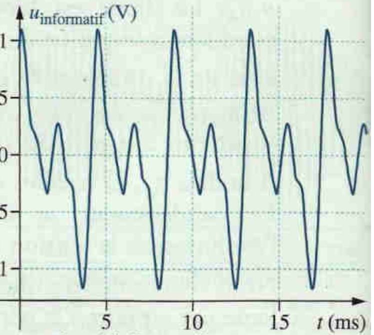
Doc. 11 *Montage permettant de récupérer le signal informatif sans composante continue.*



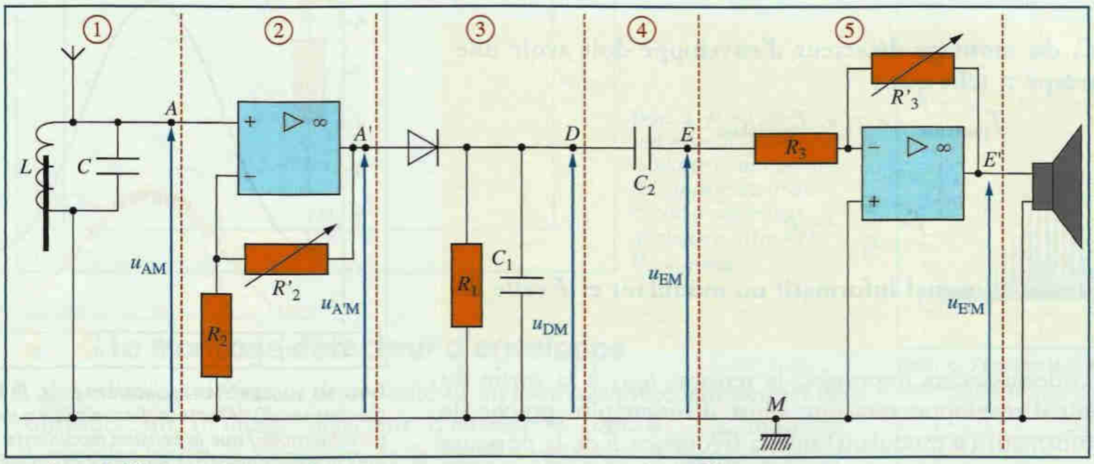
Doc. 12 *$u_{modulant}$: signal informatif ;*
u_{DM} : signal à la sortie du montage détecteur d'enveloppe. Les petites oscillations du document 10 ne sont pas visibles, car la fréquence de la porteuse est élevée ;
u_{EM} : signal sans composante continue.

3. Différents étages d'un récepteur radio

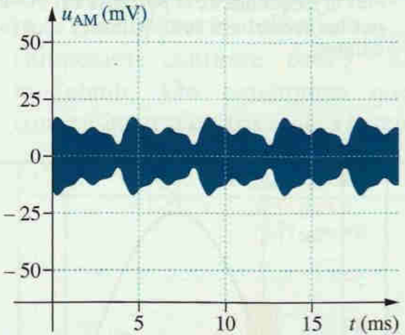
- La partie ① du montage d'un récepteur radio ***[Doc. 14]*** comporte une antenne qui reçoit une multitude d'ondes hertziennes que le circuit d'accord filtre afin de sélectionner le signal modulé en amplitude de l'onde radio désirée. On obtient le signal u_{AM} ***[Doc. 15]***.
- Dans la partie ② le signal modulé en amplitude est amplifié. On obtient $u_{A'M}$ ***[Doc. 16]***.
- La partie ③ est le montage détecteur d'enveloppe. À sa sortie, la tension u_{DM} ***[Doc. 17]*** a même allure et même fréquence que le signal informatif ***[Doc. 13]***.
- Le condensateur de la partie ④ enlève la composante continue de la tension u_{DM} ; on obtient u_{EM} ***[Doc. 18]***.
- La tension u_{EM} est trop faible pour alimenter le haut-parleur. La partie ⑤ amplifie le signal ; on obtient $u_{E'M}$ qui alimente le haut-parleur.



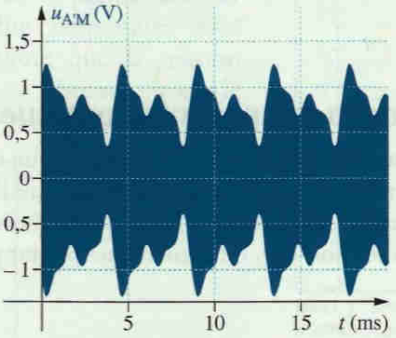
Doc. 13 *Signal informatif.*



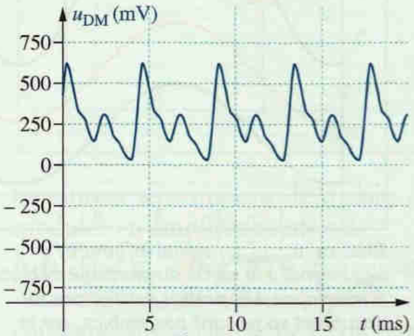
Doc. 14 *Schéma de montage d'un récepteur radio.*



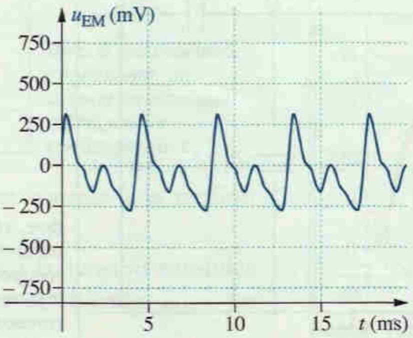
Doc. 15 *Tension modulée en amplitude.*



Doc. 16 *Tension modulée amplifiée.*



Doc. 17 *Tension démodulée avec composante continue.*



Doc. 18 *Tension démodulée sans composante continue : elle a même allure que le signal informatif.*

Exercices Spé Physique 11 : La démodulation d'amplitude et le récepteur radio

S'autoévaluer

1. QCM : Circuit d'accord

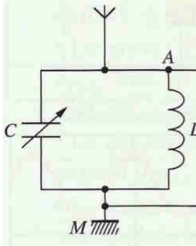
On souhaite détecter le signal radio correspondant à France Inter dont la fréquence de la porteuse est égale à 162 kHz.

1. Quel devra être le montage utilisé ?

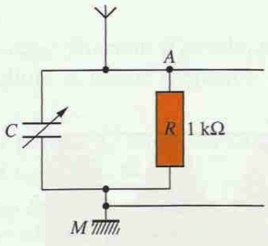
2. Quelle valeur de la capacité du condensateur permet de capter France Inter ?

a. 6 nF ; **b.** 1,0 nF ;

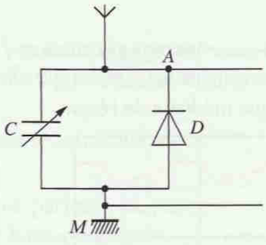
c. 0,3 µF ; **d.** 6 µF.



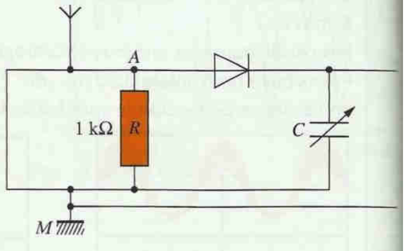
Montage A



Montage B



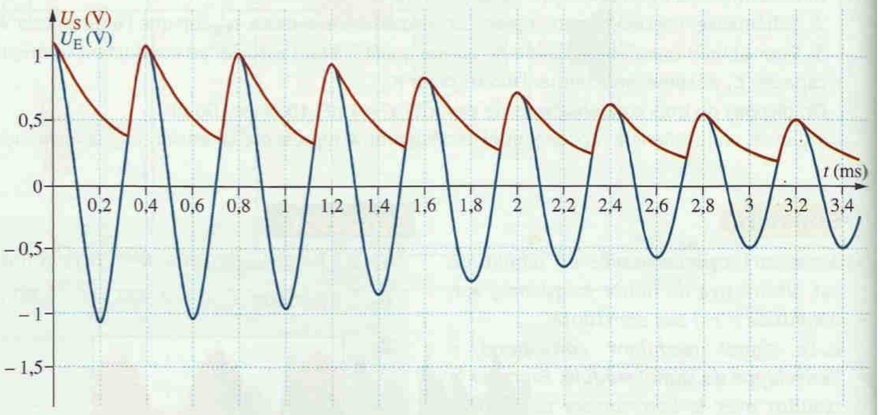
Montage C



Montage D

2. QCM : Qualité de démodulation

Une tension modulée en amplitude par un signal sinusoïdal est appliquée à l'entrée d'un montage démodulateur. On obtient les courbes représentées ci-contre en visualisant simultanément la tension d'entrée (courbe bleue) et la tension de sortie (courbe rouge) du montage démodulateur. La démodulation n'est pas bonne. Choisir ci-dessous l'explication satisfaisante.



a. La diode du montage démodulateur ne fonctionne pas.

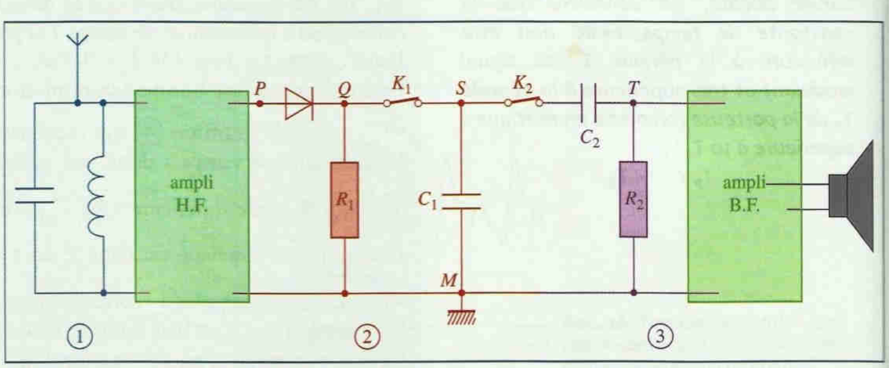
b. La constante de temps $\tau = RC$ est trop faible par rapport à la période du signal de la porteuse.

c. La constante de temps $\tau = RC$ est trop grande par rapport à la période du signal de la porteuse.

3. QCM : Récepteur radio

Le schéma ci-contre correspond à un récepteur radio à modulation d'amplitude.

Trois portions de circuit ont été numérotées de 1 à 3.



1. Parmi la liste ci-dessous, quels sont les noms correspondant à chaque portion de circuit ?

a. portion permettant de supprimer la composante continue ;

b. détecteur d'enveloppe ;

c. circuit d'accord ;

d. circuit multiplieur.

2. Pour comprendre le rôle joué par chaque portion de circuit on observe successivement les tensions à l'aide d'un ordinateur muni d'un système d'acquisition :

- U_{PM}, K_1 et K_2 étant ouverts ;
- U_{QM}, K_1 et K_2 étant ouverts ;
- U_{SM}, K_1 étant fermé et K_2 étant ouvert ;
- U_{TM}, K_1 et K_2 étant fermés.

Associer le graphique correspondant à chaque tension.

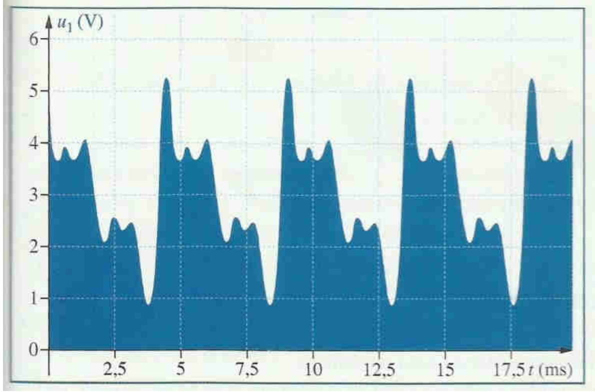
3. Pour chaque graphique indiquer s'il s'agit :

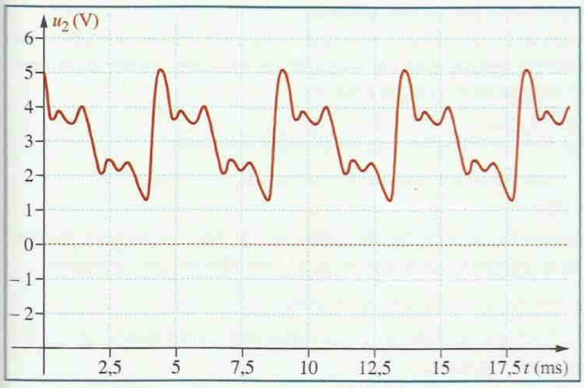
a. de la tension modulée ;

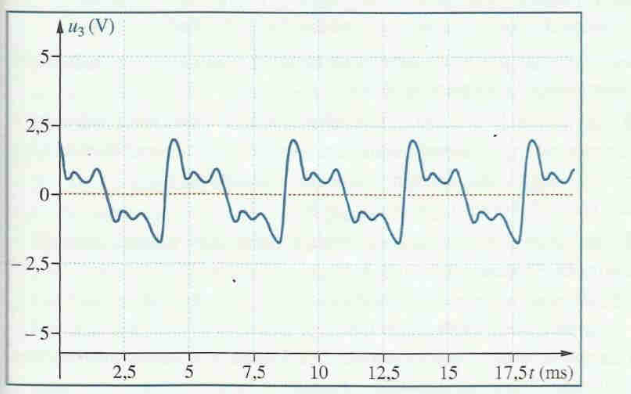
b. de la tension démodulée sans composante continue ;

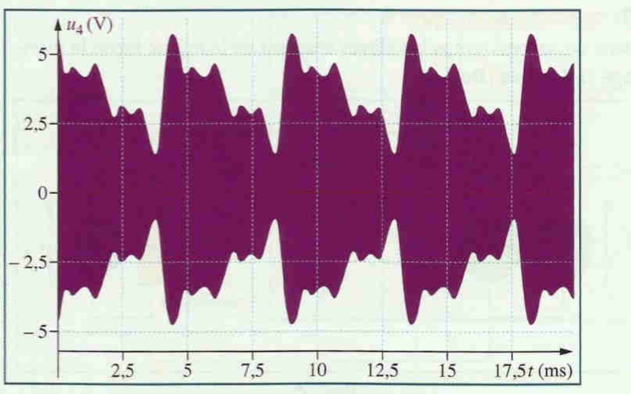
c. de la tension redressée ;

d. de la tension démodulée avec une composante continue.









Utiliser les acquis

6. Réception de l'onde modulée

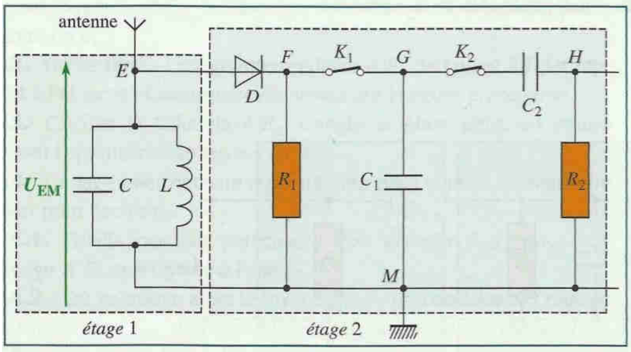
D'après Bac, Antilles 2003

Pour capter une onde électromagnétique modulée, on utilise le dispositif représenté ci-dessous *[Doc. 1]* où on considère que la diode *D* est idéale. C'est un récepteur d'ondes hertziennes, qui constitue une chaîne électronique dont on va étudier certains étages.

1. *L'étage 1* est un circuit constitué par une association « condensateur-bobine » en parallèle.

a. Quel est le rôle du dipôle (*L*, *C*) parallèle utilisé ici comme filtre passe-bande pour la tension ?

b. La théorie montre que l'amplitude de la tension u_{EM} est maximale pour une fréquence de l'onde captée f_0 telle que $4\pi^2 \cdot f_0^2 \cdot L \cdot C = 1$.



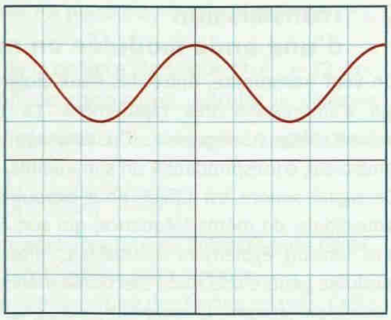
Doc. 1

Sachant que la valeur de la capacité *C* est 0,47 nF, déterminer la valeur à donner à l'inductance *L* de la bobine pour capter France Inter grandes ondes (fréquence de la station : 162 kHz).
La réception de l'onde émise sera alors optimale.

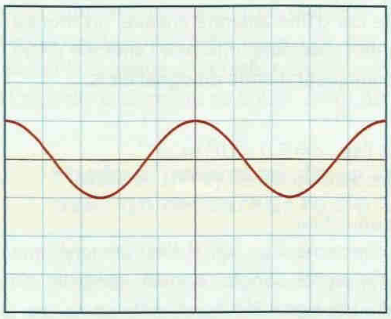
2. Après réception du signal modulé, il faut le démoduler.
Cette démodulation est réalisée par *l'étage 2*.

Pour comprendre les rôles de chaque partie de cet étage, on relie successivement l'entrée d'un oscilloscope aux bornes *E*, *G* et *H* du montage ci-dessus.

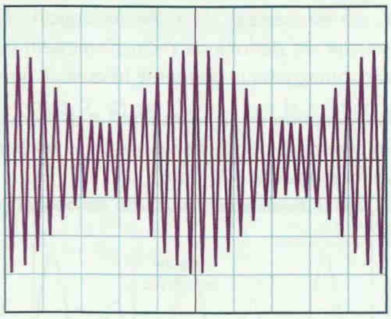
On visualise successivement les trois tensions u_{EM}, u_{GM} et u_{HM} sur l'écran, *M* étant la masse du circuit. Les oscillogrammes des trois tensions sont obtenus en utilisant le mode DC de l'oscilloscope.



Montage A



Montage B



Montage C

En l'absence de signal appliqué aux voies, les traces obtenues sur l'écran coïncident avec la ligne horizontale médiane.

a. Les deux interrupteurs K_1 et K_2 étant ouverts, identifier u_{EM} en indiquant l'oscillogramme *A*, *B* ou *C* correspondant. Justifier.

b. K_1 étant fermé et K_2 étant ouvert, identifier u_{GM} en indiquant l'oscillogramme correspondant.
Quel est le rôle de l'ensemble diode *D* et circuit R_1C_1 parallèle ?

c. Les deux interrupteurs K_1 et K_2 étant fermés, identifier u_{HM} en indiquant l'oscillogramme correspondant.
Quel est le rôle du dipôle R_2C_2 série utilisé ici comme filtre passe-haut ?

d. On souhaite obtenir une démodulation de bonne qualité en choisissant la valeur de la capacité C_1 adaptée. La constante de temps R_1C_1 doit alors satisfaire aux conditions suivantes :

- $R_1C_1 < T_s$ avec T_s période du signal modulant ;
- $R_1C_1 > 10T_P$ avec T_P période de la porteuse.

La période T_s du signal sonore à transporter est égale à 100 μs, et la période de la porteuse est $T_P = 6{,}25$ μs. Le conducteur ohmique a une résistance $R_1 = 10$ kΩ.

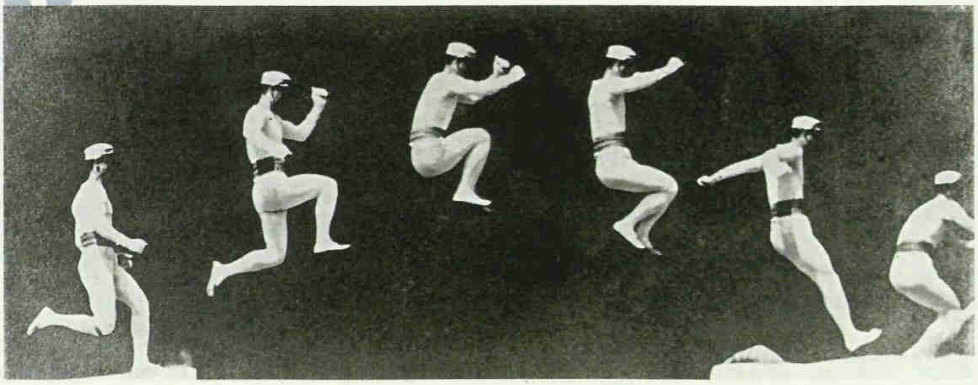
Déterminer, dans la liste suivante, la valeur de la capacité C_1 permettant d'obtenir la meilleure démodulation possible.
Valeurs des capacités disponibles : 200 pF, 7 nF, 22 nF et 220 nF.

Physique 9 : La mécanique de Newton

Activités préparatoires

A. La chronophotographie

Étienne Jules Marey (1830-1904) est un médecin passionné de mécanique. Afin d'étudier la locomotion des animaux (la course du cheval, le vol des oiseaux...) ou celle de l'homme (le déplacement d'un athlète), il invente la chronophotographie.



◀ *Chronophotographie sur plaque fixe vers 1887.*

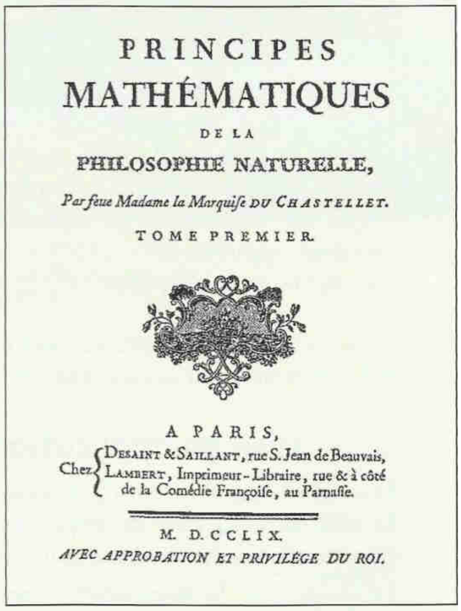
1. *Quels renseignements pouvons-nous extraire d'une chronophotographie ?*
2. *Comment, à partir d'une chronophotographie, déterminer la variation du vecteur vitesse d'un point d'un mobile à un instant donné ?*

> *Voir § 3.1 du cours, p. 209, et exercice 16, p. 221*

B. Un texte de Newton

Dans son ouvrage ***Principes mathématiques de la philosophie naturelle***, Isaac Newton écrit :

« Les changements qui arrivent dans le mouvement sont proportionnels à la force motrice et se font dans la ligne droite dans laquelle cette force a été imprimée ».



PRINCIPES
MATHÉMATIQUES
DE LA
PHILOSOPHIE NATURELLE,
Par feue Madame la Marquiſe du Chastellet.
TOME PREMIER.

A PARIS,
Chez { Desaint & Saillant, rue S. Jean de Beauvais,
Lambert, Imprimeur-Libraire, rue & à côté de la Comédie Françoiſe, au Parnaſſe.

M. D. CCLIX.
AVEC APPROBATION ET PRIVILÉGE DU ROI.

En langage actuel, l'expression « changements dans le mouvement » concerne les variations du vecteur vitesse du centre d'inertie du mobile et la « force motrice » désigne la résultante des forces appliquées à celui-ci.

1. *Reformuler, en langage actuel, l'écrit de Newton connu sous le nom de deuxième loi de Newton.*
2. *Newton ne précise pas le référentiel. En classe de Première, nous avons vu que la première loi de Newton, connue sous le nom de principe de l'inertie, n'est valable que dans certains référentiels. Lesquels ?*

> *Voir § 2 du cours, p. 207, et exercice 23, p. 224*

Comment prédire les lois du mouvement d'un mobile à l'aide des lois de Newton ?

Physique 9 : La mécanique de Newton

En classe de Première, nous avons étudié les première et troisième lois de NEWTON et approché la deuxième loi que nous allons préciser dans ce chapitre.

1. Quelles sont les lois de NEWTON et comment les appliquer ?

Rappelons les lois de NEWTON étudiées en classe de Première et appliquons-les à l'étude d'un mouvement.

1.1 Énoncé des lois

> Première loi de NEWTON ou principe de l'inertie

Dans un référentiel galiléen, si la somme vectorielle des forces qui s'exercent sur un solide est nulle ($\Sigma\vec{F} = \vec{0}$), le vecteur vitesse $\vec{\vartheta}_G$ de son centre d'inertie ne varie pas.
Réciproquement, si le vecteur vitesse $\vec{\vartheta}_G$ du centre d'inertie d'un solide ne varie pas, la somme des forces qui s'exercent sur ce solide est nulle.

Le centre d'inertie d'un tel solide est donc animé d'un **mouvement rectiligne uniforme**.

> Approche de la deuxième loi de NEWTON

Dans un référentiel galiléen, si un solide est soumis à un ensemble de **forces de somme $\Sigma\vec{F}$ non nulle** :

- il en résulte une variation du vecteur vitesse $\Delta\vec{\vartheta}_G$ de son centre d'inertie ;
- la somme des forces $\Sigma\vec{F}$ et $\Delta\vec{\vartheta}_G$ sont colinéaires.

> Troisième loi de NEWTON ou principe d'interaction

Lorsqu'un corps A exerce sur un corps B une force $\vec{F}_{A\to B}$, alors le corps B exerce sur A la force $\vec{F}_{B\to A}$.
Que les corps soient au repos ou en mouvement, ces forces :
- **sont opposées ;**
- **ont le même support : $\vec{F}_{A\to B} = -\vec{F}_{B\to A}$.**

Ainsi, la force exercée par une automobile sur une caravane est l'opposée de la force exercée par la caravane sur l'automobile [**Doc. 1**].

1.2 Mise en application de ces lois

Étudions le mouvement d'un skysurfeur lors d'une chute verticale [**Doc. 2**]. Le référentiel d'étude du mouvement est le référentiel terrestre, que nous pouvons considérer comme galiléen.

Le graphique du ***document 3*** montre l'évolution de la vitesse du centre d'inertie du système {skysurfeur + planche} en fonction du temps. Cette vitesse augmente rapidement jusqu'à la date t_1, puis se stabilise.

Interprétons les deux phases du mouvement par une analyse de forces.

> Inventaire des forces

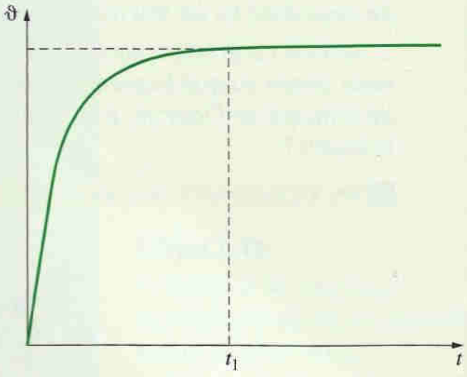
Le système étudié est le skysurfeur muni de sa planche.

Dans l'inventaire des forces, nous devons distinguer les forces intérieures au système et les forces extérieures appliquées sur le système.

A
B
$\vec{F}_{A/B}$
$\vec{F}_{B/A}$

Doc. 1 $\vec{F}_{A/B} = -\vec{F}_{B/A}$.
À chaque instant du mouvement (démarrage, freinage...), la valeur de la force exercée par l'automobile sur la caravane a la même valeur que la force exercée par la caravane sur l'automobile.

Doc. 2 *Chute d'un skysurfeur.*



Doc. 3 *Évolution de la vitesse de chute du skysurfeur en fonction du temps.*

- **Les forces intérieures** au système sont, par exemple **[Doc. 4]** : la force $\vec{F}_1$ exercée par les pieds sur la planche, la force $\vec{F}_2$ exercée par la planche sur les pieds, la force exercée par le sac du parachute sur le dos, la force exercée par le dos sur le sac du parachute…

D'après la troisième loi de NEWTON, ces forces s'opposent toujours deux à deux. Leur somme est donc nulle.

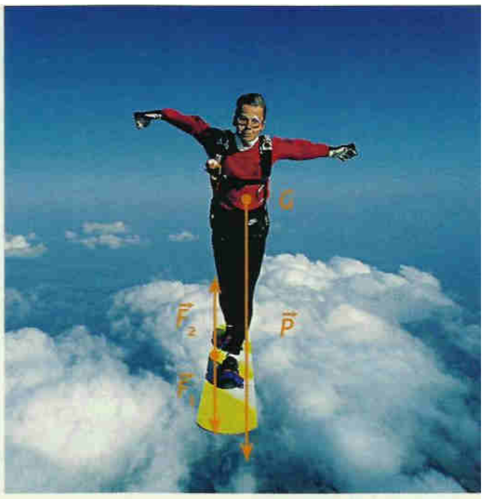
- **Les forces extérieures** appliquées au système sont **[Doc. 5]** :

– le poids $\vec{P}$ du skysurfeur et de son équipement, force verticale constante dirigée vers le bas, exercée par la Terre sur le système ;

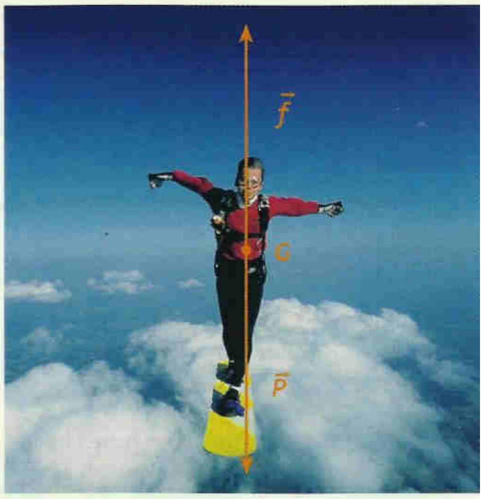
– la force de frottement $\vec{f}$ exercée par l'air sur le système.

Ce sont les forces extérieures qui régissent le mouvement du centre d'inertie du système et qui interviennent dans les deux premières lois de NEWTON.

Notons $\Sigma\vec{F}_{\text{ext}}$ leur somme : $\Sigma\vec{F}_{\text{ext}} = \vec{P} + \vec{f}$.



Doc. 4 *$\vec{F}_1$ et $\vec{F}_2$ sont des forces intérieures. $\vec{P}$ est une force extérieure appliquée au skysurfeur.*



Doc. 5 *Représentation des forces extérieures appliquées au skysurfeur.*

> Interprétation du mouvement

- **Directions et sens**

Le poids $\vec{P}$ est une force verticale dirigée vers le haut. D'après la deuxième loi de NEWTON, les vecteurs : $\Sigma\vec{F}_{\text{ext}}$ et $\Delta\vec{\vartheta}_G$ ont la même direction et le même sens. Le mouvement étant vertical, $\Delta\vec{\vartheta}_G$ et $\Sigma\vec{F}_{\text{ext}}$ sont des vecteurs verticaux colinéaires. $\vec{P}$ étant vertical, la force $\vec{f}$ est verticale. Une force de frottement s'oppose au mouvement : $\vec{f}$ est donc verticale et dirigée vers le haut.

- **Comparaison des valeurs**

– Première phase du mouvement ($t < t_1$). La vitesse augmente : $\Delta\vec{\vartheta}_G$ est donc dirigé vers le bas. Le vecteur $\Sigma\vec{F}_{\text{ext}} = \vec{P} + \vec{f}$ est dirigé vers le bas : $P > f$.

– Seconde phase du mouvement ($t > t_1$). La vitesse est constante.

La vitesse limite est atteinte ; le mouvement est rectiligne et uniforme. La première loi de NEWTON implique que $\Sigma\vec{F}_{\text{ext}} = \vec{P} + \vec{f} = \vec{0}$, soit $P = f$.

$\vec{f}$ varie donc au cours du mouvement : sa valeur augmente avec la vitesse pour rester constante et égale à P lorsque la vitesse limite est atteinte.

> *Pour s'entraîner : Ex. 3 et 4*

2. Comment une force modifie-t-elle la vitesse ?

NEWTON écrivait « les changements qui arrivent au mouvement sont proportionnels à la force motrice » (voir l'*activité préparatoire B*, page 205). Précisons la signification de cette phrase.

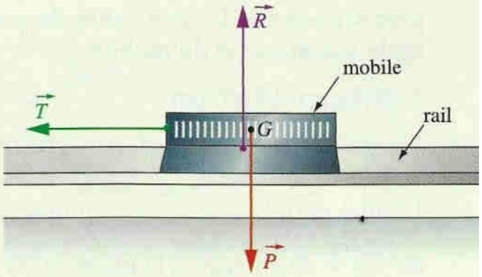
Comparons la valeur de $\dfrac{\Delta\vec{\vartheta}_G}{\Delta t}$ à la valeur de la somme $\Sigma\vec{F}_{\text{ext}}$ des forces appliquées.

Pour cela, étudions le mouvement de translation rectiligne d'un mobile sur coussin d'air placé sur un support horizontal et tracté par une force $\vec{T}$ horizontale constante exercée par un dispositif pneumatique.

Quelle est la somme $\Sigma\vec{F}_{\text{ext}}$ des forces appliquées au mobile ?

Choisissons comme système le mobile.

Les forces appliquées au mobile sont **[Doc. 6]** : le poids $\vec{P}$, la réaction $\vec{R}$ du support et la force horizontale $\vec{T}$ constante.



Doc. 6 *Bilan des forces extérieures s'exerçant sur le mobile.*

La somme des forces extérieures appliquées au mobile est : $\Sigma\vec{F}_{\text{ext}} = \vec{P} + \vec{R} + \vec{T}$.
En l'absence de frottement, ce qui est le cas ici, la réaction est verticale et compense le poids :

$$\vec{P} + \vec{R} = \vec{0};\ \text{donc : } \Sigma\vec{F}_{\text{ext}} = \vec{T}.$$

La valeur T de la force $\vec{T}$ est donc égale à la valeur de la résultante des forces extérieures $\Sigma\vec{F}_{\text{ext}}$.
Notons $\Delta\vartheta_G = \|\Delta\vec{\vartheta}_G\|$ la valeur de $\Delta\vec{\vartheta}_G$.

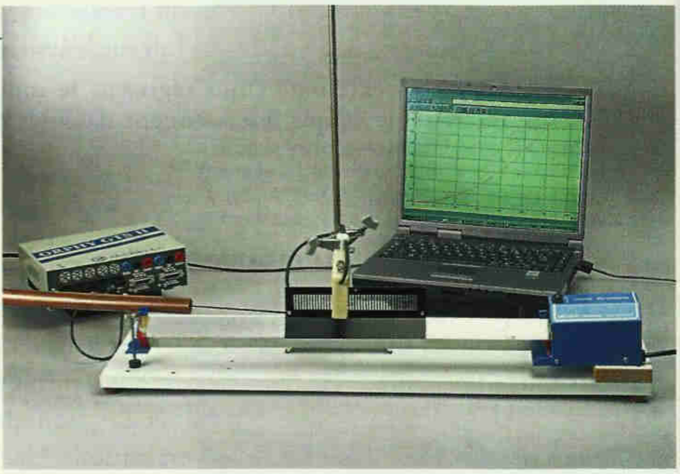
Activité 1

Le rapport $\frac{\Delta\vartheta_G}{\Delta t}$ est-il proportionnel à la valeur T de $\Sigma\vec{F}_{\text{ext}}$?

- Utiliser le dispositif précédemment décrit. La masse m du mobile est connue.
- Exercer une force constante $\vec{T}$ sur le mobile initialement au repos **[Doc. 7]**.
- Calculer la vitesse du mobile au cours de son mouvement.
- Représenter graphiquement la vitesse en fonction du temps.
- Recommencer avec des valeurs différentes de T.
- Mesurer la masse m du mobile.

1. Montrer que pour une même valeur de T, le rapport $\frac{\Delta\vartheta_G}{\Delta t}$ est constant.

2. Montrer que T est numériquement égal à $\frac{\Delta\vartheta_G}{\Delta t}$.



Doc. 7 *Mobile soumis à une force constante.*
Les frottements étant nuls, $\vec{P}$ et $\vec{R}$ se compensent et $\Sigma\vec{F}_{ext} = \vec{T}$.

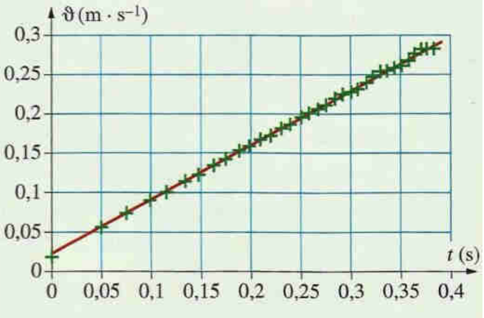
> Observation

- Pour une même valeur T de la force de traction, nous constatons que la courbe représentant la vitesse ϑ_G du mobile de masse donnée en fonction du temps t est une droite **[Doc. 8]**. Le rapport $\frac{\Delta\vartheta_G}{\Delta t}$ est donc constant durant le mouvement : il est égal au coefficient directeur de la droite obtenue.

Pour une valeur fixée de T, le rapport $\frac{\Delta\vartheta_G}{\Delta t}$ est constant.

- Modifions T ; le rapport $\frac{\Delta\vartheta_G}{\Delta t}$ est alors modifié. La courbe représentant T en fonction de $\frac{\Delta\vartheta_G}{\Delta t}$ est une droite passant par l'origine **[Doc. 9]**.

La valeur T de la somme des forces appliquées et le rapport $\frac{\Delta\vartheta_G}{\Delta t}$ sont proportionnels. La constante de proportionnalité est numériquement égale à la masse m du mobile.



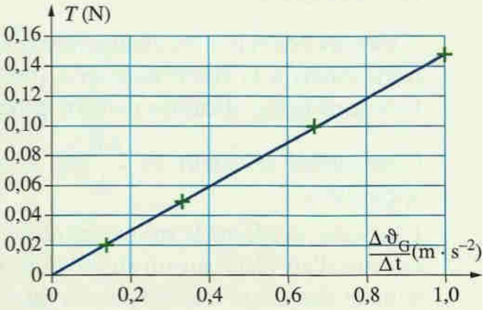
Doc. 8 *Représentation de la vitesse en fonction du temps d'un mobile soumis à une force constante.*

> Interprétation

Les vecteurs $\Sigma\vec{F}_{\text{ext}}$, $\Delta\vec{\vartheta}_G$ et, par conséquent, $\frac{\Delta\vec{\vartheta}_G}{\Delta t}$ ont la même direction et le même sens.

D'autre part, la constante de proportionnalité entre les valeurs de $\Sigma\vec{F}_{\text{ext}}$ et de $\frac{\Delta\vec{\vartheta}_G}{\Delta t}$ étant égale à la masse m du mobile, nous admettrons que :

$$\Sigma\vec{F}_{\text{ext}} = m \cdot \frac{\Delta\vec{\vartheta}_G}{\Delta t}$$



Doc. 9 *T et $\frac{\Delta\vartheta_G}{\Delta t}$ sont proportionnels.*
Le coefficient directeur de la droite de valeur 0,15 N . m⁻¹ . s² est numériquement égal à la masse du mobile : m = 0,15 kg.

Ce résultat obtenu lors de l'étude d'un mouvement de translation rectiligne est vérifié pour tout type de mouvement.

Pour une même force appliquée, la variation, par unité de temps, du vecteur vitesse d'un mobile est d'autant plus **faible** que la masse est **grande** : la masse représente l'inertie du système **[Doc. 10]**.

Doc. 10 *Pour une même force appliquée, la masse d'un véhicule a une influence sur l'accélération de ce véhicule.*

Exercice d'entraînement

Analyse dimensionnelle de l'intensité de la pesanteur g

1. Relier le newton (N) aux unités fondamentales (m ; s ; kg).
2. Montrer que l'intensité de la pesanteur g s'exprime en m . s^{-2}.

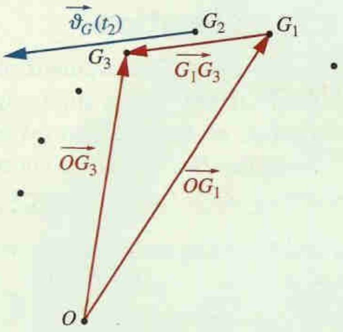
> ***Pour s'entraîner : Ex. 5 et 6***

3. Comment définir mathématiquement le vecteur vitesse et le vecteur accélération ?

Étudions le mouvement du centre d'inertie *G* d'un solide dans le référentiel terrestre. Soit *O* un point fixe de ce référentiel.

3.1 Le vecteur vitesse

En classe de Première, nous avons réalisé des enregistrements (voir l'*activité préparatoire A*, page 205) et nous avons construit le vecteur vitesse à un instant t_2, en déterminant la vitesse moyenne entre les instants t_3 et t_1 très voisins : $\vec{\vartheta}_G(t_2) = \dfrac{\overrightarrow{G_1G_3}}{t_3 - t_1}$ **[Doc. 11]**.



Doc. 11 *Détermination du vecteur vitesse.*

Or $\overrightarrow{G_1G_3} = \overrightarrow{OG_3} - \overrightarrow{OG_1} = \Delta\overrightarrow{OG}$ et $\Delta t = t_3 - t_1$, donc $\vec{\vartheta}_G(t_2) = \dfrac{\Delta\overrightarrow{OG}}{\Delta t}$.

Pour obtenir la vitesse instantanée, il faut faire tendre Δt vers zéro.

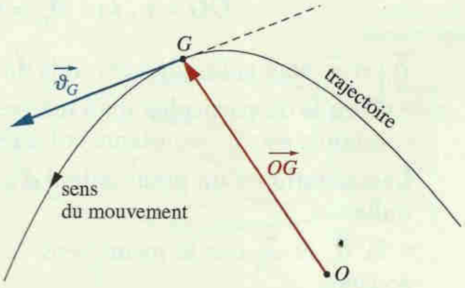
On montre en mathématiques que le rapport $\dfrac{\Delta\overrightarrow{OG}}{\Delta t}$ peut être assimilé, lorsque Δt tend vers zéro, à la dérivée par rapport au temps du vecteur position $\overrightarrow{OG}$ **[Doc. 12]** :

$$\vec{\vartheta}_G = \lim_{\Delta t \to 0}\left(\frac{\Delta\overrightarrow{OG}}{\Delta t}\right) = \frac{\mathrm{d}\overrightarrow{OG}}{\mathrm{d}t}.$$

Dans un référentiel donné, le vecteur vitesse du centre d'inertie *G* est égal à la dérivée, par rapport au temps, du vecteur position $\overrightarrow{OG}$ à cet instant :

$$\vec{\vartheta}_G = \frac{\mathrm{d}\overrightarrow{OG}}{\mathrm{d}t}.$$

***OG* s'exprime en mètre (m), *t* en seconde (s) et ϑ_G en mètre par seconde (m . s^{-1}).**



Doc. 12 *Le vecteur vitesse est toujours tangent à la trajectoire et dirigé dans le sens du mouvement.*

Le vecteur vitesse est toujours tangent à la trajectoire et dirigé dans le sens du mouvement **[Doc. 12]**.

3.2 Le vecteur accélération

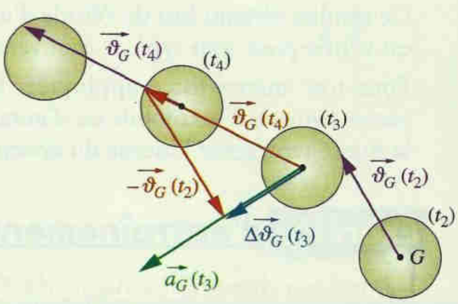
L'accélération caractérise l'accroissement de la vitesse. Pour obtenir le vecteur accélération instantanée $\vec{a}_G$, on opère comme pour le vecteur vitesse **[Doc. 13]**.

Dans un référentiel donné, le vecteur accélération du centre d'inertie G d'un solide est égal à la dérivée par rapport au temps, du vecteur vitesse $\vec{\vartheta}_G$ à cet instant :

$$\vec{a}_G = \lim_{\Delta t \to 0}\left(\frac{\Delta\vec{\vartheta}_G}{\Delta t}\right) = \frac{\mathrm{d}\vec{\vartheta}_G}{\mathrm{d}t}$$

ϑ_G s'exprime en mètre par seconde ($\mathrm{m \cdot s^{-1}}$), t en seconde (s) et a_G en mètre par seconde carré ($\mathrm{m \cdot s^{-2}}$).

Remarque : les mots « vitesse » et « accélération » désignent les grandeurs instantanées (définies à un instant donné). Sinon, on précise vitesse moyenne ou accélération moyenne.



Doc. 13 *Construction du vecteur accélération à la date t_3 (voir les difficultés du chapitre, page 216).*

3.3 Coordonnées des vecteurs vitesse et accélération

Envisageons un mouvement plan et soit $\mathcal{R}(O;\vec{i},\vec{j})$ un repère du référentiel d'étude dans le plan du mouvement. La position du centre d'inertie G du solide en mouvement est repérée par le vecteur position $\overrightarrow{OG}$ **[Doc. 14]**.
$\overrightarrow{OG}$ est caractérisé par ses coordonnées $(x(t), y(t))$, fonctions du temps :

$$\overrightarrow{OG} = x(t)\,.\,\vec{i} + y(t).\vec{j}\,.$$

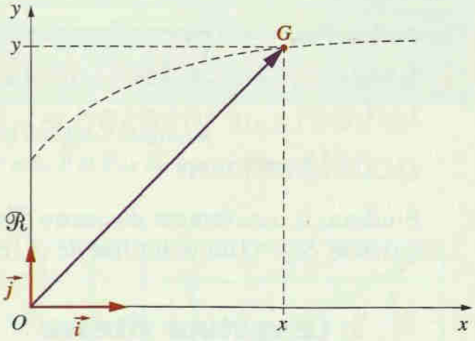
Par dérivation, on obtient le vecteur vitesse :

$$\vec{\vartheta}_G = \frac{\mathrm{d}\overrightarrow{OG}}{\mathrm{d}t},\ \text{soit}\ \vec{\vartheta}_G = \frac{\mathrm{d}x}{\mathrm{d}t}\,.\,\vec{i} + \frac{\mathrm{d}y}{\mathrm{d}t}\,.\,\vec{j} = \vartheta_x\,.\,\vec{i} + \vartheta_y\,.\,\vec{j}$$

que l'on note : $\vec{\vartheta}_G = \dot{x}\,.\,\vec{i} + \dot{y}\,.\,\vec{j}$.

Par une nouvelle dérivation, on obtient le vecteur accélération :

$$\vec{a}_G = \frac{\mathrm{d}\vec{\vartheta}_G}{\mathrm{d}t},\ \text{soit}\ \vec{a}_G = \ddot{x}\,.\,\vec{i} + \ddot{y}\,.\,\vec{j} = a_x\,.\,\vec{i} + a_y\,.\,\vec{j}\,.$$



Doc. 14 *Coordonnées du vecteur position $\overrightarrow{OG}$.*

> Cas particulier du mouvement rectiligne

Considérons un mouvement rectiligne et faisons coïncider l'axe $(O, \vec{i})$ avec la trajectoire **[Doc. 15]**. Dans ce cas, nous avons :

$$\overrightarrow{OG} = x\,.\,\vec{i}\,;\quad \vec{\vartheta}_G = \dot{x}\,.\,\vec{i}\quad \text{et}\quad \vec{a}_G = \ddot{x}\,.\,\vec{i}\,.$$

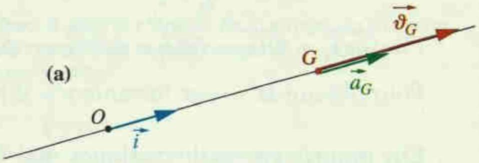
$\vec{\vartheta}_G$ et $\vec{a}_G$ sont colinéaires et ont la direction de la trajectoire.

- Dans le cas particulier d'un mouvement rectiligne uniforme, la vitesse est constante, soit $\dot{x}$ = constante et l'accélération est nulle, soit $\ddot{x} = 0$.

L'accélération d'un point animé d'un mouvement rectiligne uniforme est nulle.

- Si $\vec{\vartheta}_G$ et $\vec{a}_G$ ont le même sens, la vitesse augmente : le mouvement est accéléré.
- Inversement, si $\vec{\vartheta}_G$ et $\vec{a}_G$ sont de sens contraires, le mouvement est retardé.

> *Pour s'entraîner : Ex. 7 et 8*



Doc. 15 *Mouvement rectiligne du centre d'inertie G.*
(a) $\vec{\vartheta}_G\,.\,\vec{a}_G > 0$ *: le mouvement est accéléré ;*
(b) $\vec{\vartheta}_G\,.\,\vec{a}_G < 0$ *: le mouvement est retardé.*

$\vec{\vartheta}_G\,.\,\vec{a}_G > 0$: mouvement accéléré.
$\vec{\vartheta}_G\,.\,\vec{a}_G < 0$: mouvement retardé.

4. Comment énoncer la deuxième loi de NEWTON ?

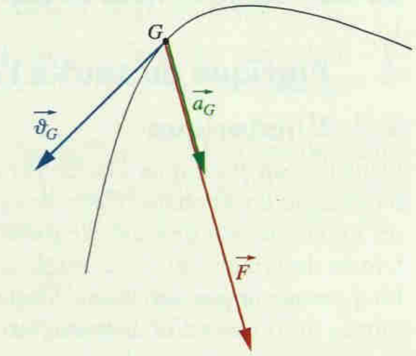
> Énoncé complet de la deuxième loi de NEWTON

Au paragraphe 2, nous avons admis que : $\Sigma\vec{F}_{ext} = m \cdot \frac{\Delta\vec{\vartheta}_G}{\Delta t}$. Lorque Δt tend vers 0, le terme $\frac{\Delta\vec{\vartheta}_G}{\Delta t}$ est égal à l'accélération instantanée $\vec{a}_G$. D'où l'énoncé complet de la deuxième loi de NEWTON :

Dans un référentiel galiléen, la somme vectorielle $\Sigma\vec{F}_{ext}$ des forces extérieures appliquées à un solide est égale au produit de la masse du solide par le vecteur accélération de son centre d'inertie :

$$\Sigma\vec{F}_{ext} = m \cdot \vec{a}_G$$

Remarquons que le vecteur force est toujours colinéaire et de même sens que le vecteur accélération *[Doc. 16]* (et non colinéaire à la vitesse comme on le pensait avant NEWTON !).



Doc. 16 *$\vec{\vartheta}_G$ est tangent à la trajectoire. $\vec{F}$ et $\vec{a}_G$ sont toujours colinéaires et de même sens.*

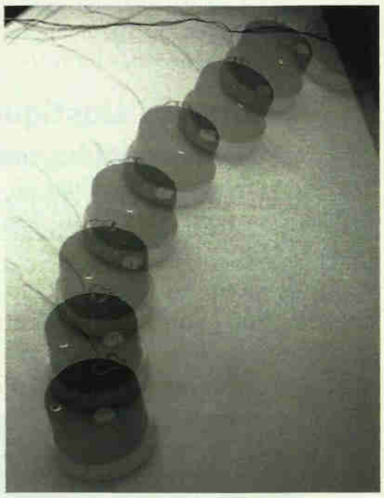
> De l'importance d'un référentiel galiléen

Les expériences précédentes qui ont permis de vérifier la relation $\Sigma\vec{F}_{ext} = m \cdot \vec{a}_G$ montrent que le référentiel terrestre, référentiel d'étude du mouvement du mobile sur coussin d'air, est un référentiel galiléen.

Précisons l'importance du référentiel.

Le ***document 17*** montre une chronophotographie du mouvement d'un mobile autoporteur lancé sur une table horizontale, prise en bougeant la caméra. Le mouvement n'est plus rectiligne et uniforme dans le référentiel de la caméra qui n'est plus un référentiel terrestre ! La caméra que l'on bouge dans tous les sens n'est pas un référentiel galiléen.

Les lois de NEWTON ne sont valables que dans des référentiels galiléens.



Doc. 17 *Chronophotographie d'un mobile autoporteur sur une table horizontale, obtenue avec une caméra que l'on bouge.*

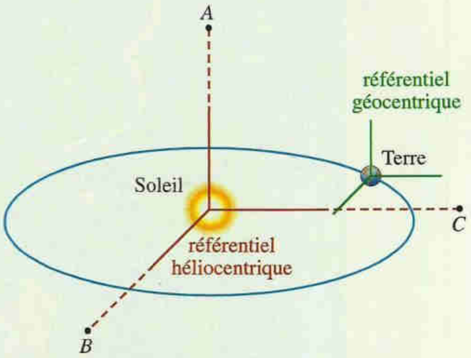
Lors de l'étude d'un mouvement, on ne sait pas, a priori, si le référentiel choisi est galiléen. On applique les lois de NEWTON en le supposant galiléen. Si les résultats théoriques sont conformes aux résultats expérimentaux, alors ce référentiel est bien galiléen.

Pour la plupart des **expériences de courte durée**, le référentiel terrestre peut être considéré comme galiléen.

Pour l'étude des satellites terrestres ou des marées par exemple, on prend comme référentiel d'étude galiléen, le référentiel géocentrique *[Doc. 18]*.

Pour l'étude du mouvement d'une sonde interplanétaire, on prend le référentiel héliocentrique.

Les lois de NEWTON ont une importance capitale car, connaissant les forces appliquées à un solide et les conditions initiales du mouvement, elles permettent de déterminer le mouvement ultérieur du centre d'inertie du solide : la mécanique de NEWTON est déterministe. C'est pour cette raison que l'on peut prévoir le mouvement d'un projectile, celui des sondes interplanétaires, le passage d'une comète, les éclipses, etc.



Doc. 18 *A, B et C sont des étoiles fixes. La Terre tourne sur elle-même dans le référentiel géocentrique dont les axes ont des directions fixes.*

> Pour s'entraîner : Ex. 11

Exercices du chapitre Physique 9 : La mécanique de Newton

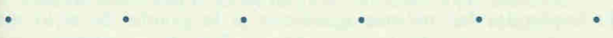
Applications directes

Connaître les lois de NEWTON étudiées en classe de Première

(§ 1 du cours)

1. Utiliser la première loi de NEWTON

On a repéré la position du centre d'inertie G d'un mobile à intervalles de temps réguliers (voir le schéma ci-dessous).



1. Comment qualifier le mouvement de ce mobile ?

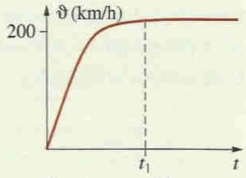
2. Que peut-on dire de la valeur de la vitesse de ce mobile au cours du déplacement ?

3. Même question pour son vecteur vitesse.

4. Déterminer la somme des forces appliquées au mobile ?

3. Interpréter un graphique à partir d'un bilan de forces

Le schéma ci-contre représente l'évolution de la vitesse d'un skieur, descendant en ligne droite une piste plane.



1. Comment faut-il considérer le référentiel terrestre si on veut appliquer les lois de NEWTON au skieur ?

2. Effectuer le bilan des forces extérieures appliquées au skieur.

3. Pour $t > t_1$:

a. comment évoluent la vitesse et l'accélération du skieur ?

b. en déduire une relation entre ces différentes forces.

4. Pour $t < t_1$:

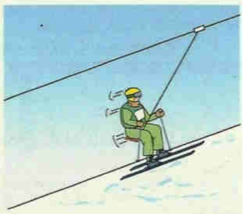
a. comment évoluent la vitesse et l'accélération du skieur ?

b. Écrire une relation entre le vecteur accélération et les forces appliquées.

c. Quelle est la force responsable de la variation de l'accélération ?

4. Utiliser la troisième loi de NEWTON

Le schéma ci-contre représente un skieur retenu par le siège d'un téléski.



1. Le téléski est en panne et le skieur est à l'arrêt.

a. Représenter la force exercée par le skieur sur le siège du téléski.

b. Représenter la force exercée par le siège du téléski sur le skieur.

c. Que peut-on dire de ces deux forces ?

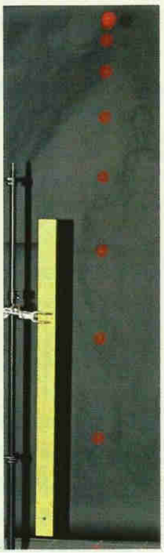
2. Répondre aux mêmes questions lorsque le téléski redémarre.

Comparer $\dfrac{\Delta\vec{\vartheta}_G}{\Delta t}$ à $\Sigma\vec{F}_{ext}$

(§ 2 du cours)

5. Relier la somme des forces à la variation de vitesse par unité de temps

(voir l'exercice résolu 2)



Le document ci-contre représente la chronophotographie de la chute d'une bille, dans l'air. La hauteur de la règle jaune ($h = 1{,}00$ m) permet de déterminer l'échelle du document. La durée Δt entre deux prises de vue est de 67 ms. On appelle t_1 la date à laquelle la bille est en position 1 (position initiale).

1. Calculer les vitesses du centre d'inertie G de la bille aux dates t_3, t_4, t_5, t_6 et t_7.

2. a. Calculer la variation de vitesse par unité de temps à la date t_4 : $\dfrac{\|\Delta\vec{\vartheta}(t_4)\|}{\Delta t} = \dfrac{\|\vec{\vartheta}_5 - \vec{\vartheta}_3\|}{t_5 - t_3}$.

b. Calculer de même cette variation aux dates t_5 et t_6.

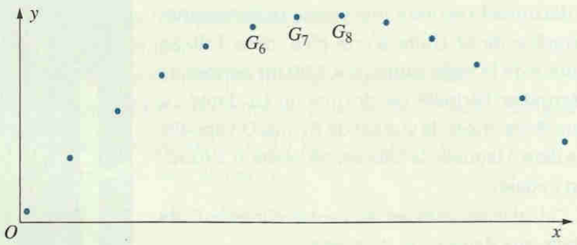
3. Que peut-on en conclure sur la somme des forces extérieures appliquées à la bille ?

Définir le vecteur vitesse et le vecteur accélération

(§ 3 du cours)

7. Tracer des vecteurs vitesse

On a repéré sur le schéma ci-après la position du centre d'inertie G d'un mobile à intervalles de temps consécutifs égaux à $\tau = 40$ ms. Décalquer la courbe afin de réaliser les tracés demandés.



1. Représenter $\overrightarrow{G_6G_8}$.

2. On assimile le vecteur vitesse moyenne entre G_6 et G_8 à la vitesse instantanée $\vec{\vartheta}_7$ en G_7.

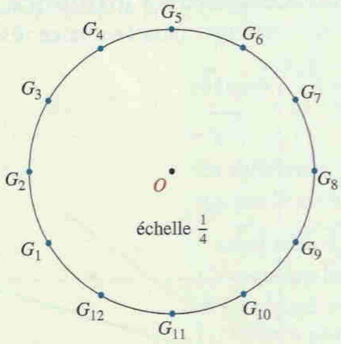
a. Donner l'expression vectorielle de $\vec{\vartheta}_7$.

b. Calculer la valeur de $\vec{\vartheta}_7$ en m . s^{-1}.

c. Représenter $\vec{\vartheta}_7$ à l'échelle 1 m . s^{-1} ↔ 10 cm.

8. Tracer un vecteur accélération

On a repéré sur le schéma ci-contre la position du centre d'inertie G d'un mobile à intervalles de temps consécutifs égaux à $\tau = 100$ ms.



Le mobile décrit un mouvement circulaire uniforme.

Décalquer la courbe afin de réaliser les tracés demandés.

1. a. Représenter les vecteurs vitesse $\vec{\vartheta}_3$ et $\vec{\vartheta}_5$ à l'échelle 1 m . s^{-1} ↔ 10 cm.

b. Les vecteurs vitesse $\vec{\vartheta}_3$ et $\vec{\vartheta}_5$ du mobile aux dates t_3 et t_5 sont-ils égaux ?

c. Peut-on écrire que $\vartheta_3 = \vartheta_5$?

2. a. Construire le vecteur $\Delta\vec{\vartheta} = \vec{\vartheta}_5 - \vec{\vartheta}_3$.

b. En tenant compte de l'échelle de représentation, déterminer la valeur du vecteur $\Delta\vec{\vartheta} = \vec{\vartheta}_5 - \vec{\vartheta}_3$.

c. Calculer la valeur du vecteur $\vec{a}_4 = \dfrac{\vec{\vartheta}_5 - \vec{\vartheta}_3}{t_5 - t_3}$.

d. Représenter $\vec{a}_4$ à l'échelle 1 m . s^{-2} ↔ 1 cm.

3. Lors de ce mouvement :

a. la valeur de l'accélération est-elle constante ?

b. le vecteur accélération est-il constant ?

c. représenter le vecteur accélération en G_{10}.

4. Dans quel cas particulier de mouvement, l'accélération d'un point animé d'un mouvement uniforme est-elle nulle ?

Énoncer la deuxième loi de NEWTON et l'appliquer

(§ 4 du cours)

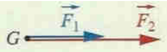
10. Tracer la résultante de forces et le vecteur accélération

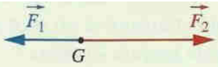
Dans le tube du moniteur d'un ordinateur, l'un des électrons G du faisceau est soumis à deux forces, l'une électrique, l'autre magnétique.

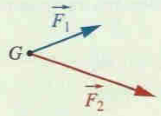
Reproduire les schémas et représenter dans chaque cas :

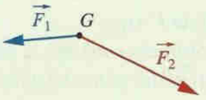
a. la résultante des forces appliquées à l'électron ;

b. le vecteur accélération $\vec{a}$, sans soucis d'échelle.



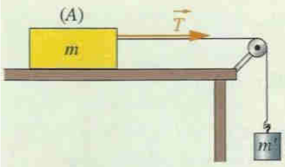


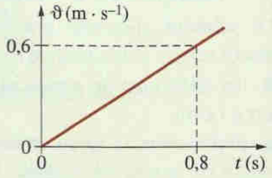




11. Utiliser la deuxième loi de NEWTON

Un solide (*A*) de masse *m* est mis en mouvement en utilisant le dispositif ci-dessous. Ce solide glisse sans frottements sur un plan horizontal.





1. a. Effectuer l'inventaire des forces extérieures qui s'exercent sur le solide (*A*).

b. Montrer que la somme de ces forces est égale à la force $\vec{T}$ exercée par le fil.

2. On enregistre l'évolution de la vitesse du solide en fonction du temps (voir le graphique page précédente).

a. Calculer l'accélération du solide (*A*).

b. En déduire la valeur de $\vec{T}$, si $m = 650$ g.

13. Utiliser des équations horaires

L'étude des mouvements du centre d'inertie de divers solides a permis d'établir, dans un repère $(O ; \vec{i} ; \vec{j})$, les équations horaires suivantes (les unités sont celles du système international) :

(1) $x = 2 . t + 3$ et $y = 0$; (2) $x = 5 . t^2 + 5$ et $y = 4$;
(3) $x = 3 . t$ et $y = 5 . t^2$.

Dans chaque cas :

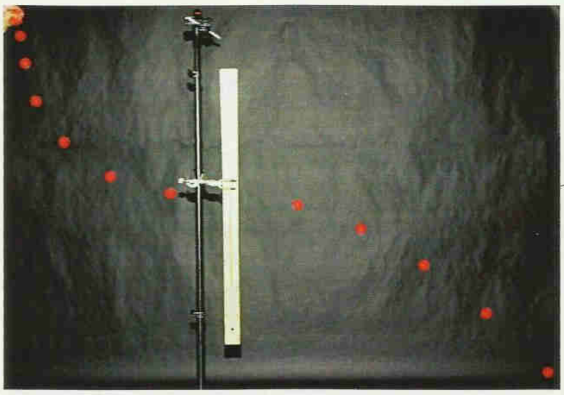
1. Exprimer les coordonnées des vecteurs vitesse et accélération.

2. Calculer la valeur de la vitesse à la date $t = 2$ s.

Utilisation des acquis

16. Chute d'une balle

On étudie le mouvement d'une balle dont on a réalisé une chronophotographie (voir la photo ci-dessous).



On peut décomposer ce mouvement en deux parties :

– du point 1 (point de départ) au point 7, la balle est retenue par un fil dont l'autre extrémité est reliée à un point *A* fixe ;

– lorsque la balle passe à la verticale du point *A*, le fil est sectionné ; la balle est en chute libre. Le segment jaune vertical mesure 1,00 m et la balle est repérée toutes les 67 ms.

Décalquer les différentes positions de la balle afin de réaliser les tracés demandés.

1. Calculer la valeur de la vitesse aux dates t_4 et t_5 et représenter les vecteurs vitesse $\vec{\vartheta}_4$ et $\vec{\vartheta}_6$. Représenter le vecteur $\vec{\vartheta}_6 - \vec{\vartheta}_4$ à la position 5 de la balle. En déduire la direction et le sens du vecteur accélération $\vec{a}_5$ à la date t_5.

2. Quels sont la direction et le sens de la résultante des forces extérieures appliquées à la balle à la date t_5 ?

3. À partir de la position 8, on peut considérer que la balle est en chute libre.

a. Faire l'inventaire des forces appliquées à la balle.

b. Représenter le vecteur $(\vec{\vartheta}_{10} - \vec{\vartheta}_8)$ à la position 9 de la balle. En déduire la direction et le sens du vecteur accélération $\vec{a}_9$ à la date t_9.

c. Ce résultat confirme-t-il la réponse de la question **3. a.** ?

18. Lancement d'une fusée

Une fusée Ariane 5 est propulsée par un moteur cryogénique qui délivre une poussée $F_c = 1\,100$ kN et par deux propulseurs à poudre qui délivrent chacun une poussée $F_p = 6000$ kN. Les poussées des moteurs sont dirigées vers le haut.

Dans un référentiel terrestre, considéré galiléen, on étudie le décollage d'une fusée Ariane 5. À l'instant où elle quitte le sol, sa masse est $m_0 = 737$ tonnes.

1. a. Quelle est la poussée totale *F* des moteurs ?

b. Quel est le poids de la fusée ?

2. Faire un schéma de la situation représentant les forces exercées sur la fusée.

3. Quelle est l'accélération de la fusée au décollage ?

Donnée : $g = 9{,}8$ m . s⁻².

19. Catapultage

Sur un porte-avions, lors d'un catapultage, un système pneumatique communique à un avion initialement immobile une accélération constante $a = 24$ m . s⁻². Le référentiel est le porte-avions.

La position de l'avion, sur la piste, est repérée sur un axe orienté dans le sens de l'envol, par son abscisse *x* exprimée en mètre. L'origine de cet axe coïncide avec le point de départ de l'avion.

1. a. Quelle est l'équation horaire de la vitesse ?

b. Quelle est la vitesse atteinte à la date $t = 1$ s ? à la date $t = 2{,}5$ s ?

2. a. Quelle est l'équation horaire de la distance *x* parcourue par l'avion ?

b. Quelle est la distance parcourue en 1 seconde ? en 2,5 secondes ?

3. Sur une piste sans catapulte, l'accélération de l'avion au décollage a pour valeur moyenne $a' = 5{,}2$ m . s⁻².

a. Quelle est la distance parcourue par l'avion, sur la piste, après 1 seconde ? après 2,5 secondes ?

b. Quelle est la durée du parcours nécessaire pour atteindre la vitesse $\vartheta = 60$ m . s⁻¹ ?

c. Quelle est la distance parcourue pour atteindre cette vitesse ?

21. Saut en parachute

Un parachutiste de masse 80 kg, équipement compris, s'élance d'une montgolfière.

On peut décomposer le saut en deux parties.

- Première partie : chute sans parachute. Le saut s'effectue depuis une altitude de 4000 m. La vitesse se stabilise à environ 200 km/h au bout d'une durée de 10 secondes, ce qui correspond à une chute verticale de 300 m.
- Seconde partie : chute avec parachute. Ce dernier est ouvert à une altitude de 1000 m, soit 50 s après le départ de la montgolfière. La chute est verticale, à vitesse constante, et dure 4 minutes.

A. Première partie du saut

1. Calculer l'accélération moyenne du parachutiste lors des 10 premières secondes de chute.

2. Calculer la somme $\Sigma\vec{F}_{ext}$ des forces extérieures appliquées au parachutiste.

3. Comparer $\Sigma\vec{F}_{ext}$ au poids du parachutiste. Conclure.

4. Pendant combien de temps le parachutiste reste-t-il à vitesse constante ?

5. Quelle est alors la valeur de la force de frottement de l'air ? SOS

B. Seconde partie du saut

6. Quelle est la vitesse moyenne de chute ?

7. Quelle est la valeur de la force de frottement de l'air ?

Donnée : $g = 10$ m . s⁻².

Physique 10 : Mouvements de chutes verticales

Activités préparatoires

A. Bizarre…

Une bille et une plume se trouvent au fond d'un tube transparent (le tube de Newton) contenant de l'air. On retourne brusquement le tube : la bille tombe la première au fond du tube, alors que la plume descend doucement. On fait le vide dans le tube et on recommence l'expérience. Surprise ! La plume tombe aussi vite que la bille !

1. *Pourquoi les objets tombent-ils ?*
2. *Pourquoi, dans l'air, la plume tombe-t-elle moins vite que la bille ?*
3. *La vitesse de chute dans le vide dépend-elle de la masse de l'objet ?*

> **Voir § 1 du cours, p. 228, et exercice 12, p. 241**

Expérience du tube de Newton. ▶

B. Le coefficient de pénétration dans l'air !

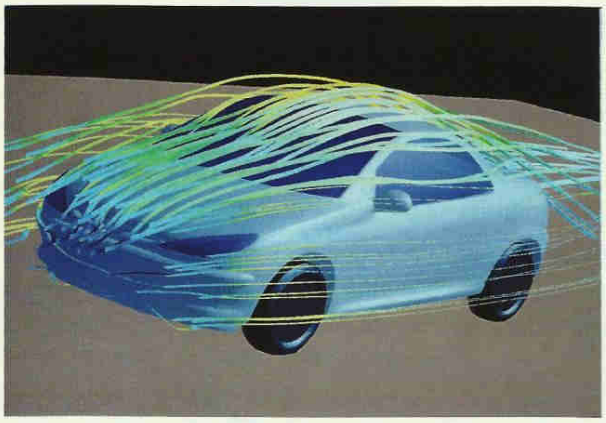
Lorsqu'un véhicule se déplace, il est soumis à une force de résistance due à l'air qui s'oppose à son avancement. Cette force, appelée **traînée**, a pour valeur :

$$F = \frac{1}{2} \cdot \rho \cdot S \cdot C_x \cdot \vartheta^2 ;$$

ρ est la masse volumique de l'air, S la surface frontale du véhicule, ϑ la valeur de la vitesse ; le terme **C_x est le coefficient de pénétration dans l'air**, encore appelé coefficient de traînée.

La traînée influe directement sur la consommation du véhicule. On a tout intérêt à la diminuer pour limiter la consommation.

Deux grandeurs jouent un rôle important :
- la surface frontale S qui est, évidemment, plus grande pour un véhicule utilitaire que pour une voiture de tourisme ;
- le coefficient de pénétration C_x qui dépend de la forme du véhicule.



L'étude de la force de traînée est réalisée dans une soufflerie pouvant créer des vents apparents de plus de 160 km . h^{-1}.

On cherche la forme à donner au véhicule pour que le produit $S \cdot C_x$ soit le plus faible possible.

Concernant les automobiles récentes, les plus faibles valeurs de C_x sont de l'ordre de 0,3 et certains constructeurs ont réalisé des prototypes de coefficient $C_x = 0{,}2$.

Une diminution de 10 % sur le produit $S \cdot C_x$ peut permettre, sur autoroute, d'économiser près de 7 % sur la consommation.

1. *Le C_x étant un coefficient sans unité, vérifier que le produit $\rho \cdot S \cdot C_x \cdot \vartheta^2$ a la dimension d'une force.*
2. *La valeur de la traînée est-elle multipliée par deux si on double la vitesse ?*

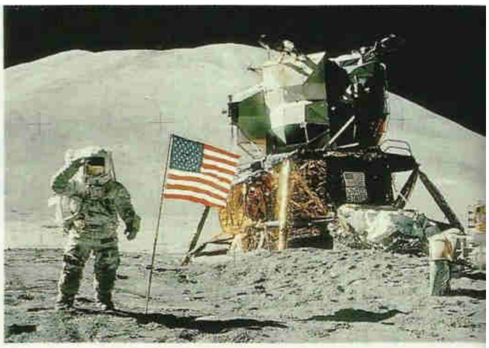
> **Voir § 2.2 du cours, p. 232, et exercice 14, p. 242**

Comment interpréter un mouvement de chute verticale, à partir de la deuxième loi de Newton ?

Physique 10 : Mouvements de chutes verticales

1. Comment caractériser le mouvement d'un solide en chute libre ?

Lors de la mission Appolo 15, Dave Scott a montré que, sur la Lune, un marteau et une plume, lâchés simultanément, avaient les mêmes mouvements de chute : ils arrivaient en même temps sur le sol lunaire **[Doc. 1]**. Il en est de même sur Terre si la chute se fait dans le vide (voir l'*activité préparatoire A*, page 227). Comment interpréter ce phénomène ?



Doc. 1 *Sur la Lune, la plume et le marteau ont le même mouvement de chute. Ces objets sont en chute libre. Voir le site : www.astrosurf.org/lombry/galilee-hommage4.htm*

1.1 Étude expérimentale

Étudions le mouvement de chute d'une bille.

Activité 1

Comment varient la vitesse et l'accélération au cours d'une chute ?

- Filmer la chute d'une bille lâchée sans vitesse initiale, devant une règle graduée.
- Relier la webcam à l'ordinateur muni d'un logiciel de traitement d'images.
- Analyser le film image par image **[Doc. 2]**.
- Déterminer les différentes positions z et les vitesses instantanées ϑ pour chacune des positions du centre d'inertie de la bille (l'axe (Oz) est orienté vers le bas, O coïncidant avec la position de départ de la bille).
- Faire représenter les courbes $z(t)$, $z(t^2)$ et $\vartheta(t)$.
- À partir de la courbe $\vartheta(t)$, calculer l'accélération $a(t)$ de la bille.
- Recommencer avec une autre bille de masse différente.

1. *Commenter les graphiques obtenus.*
2. *Comparer la valeur de l'accélération à celle de l'intensité de pesanteur.*

Doc. 2 *Positions successives de la bille lors de sa chute.*

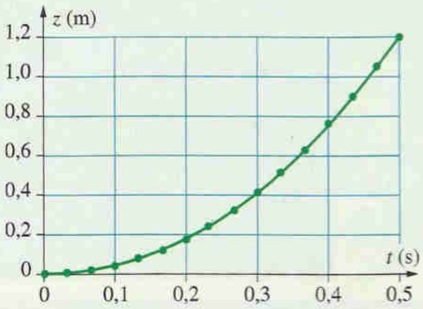
> Observation

Nous constatons que :

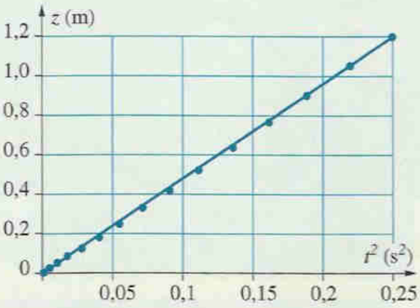
– la trajectoire est verticale ;

– $z(t^2)$ et $\vartheta(t)$ sont des fonctions linéaires du temps **[Doc. 4 et 5]** ;

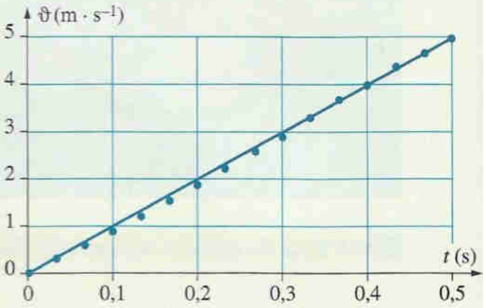
– l'accélération a, égale au coefficient directeur de la droite représentant $\vartheta(t)$, est constante. Numériquement, on trouve $a = 10 \text{ m} \cdot \text{s}^{-2}$ qui correspond à la valeur de g, intensité de la pesanteur : $\boldsymbol{a = g}$.



Doc. 3 *Représentation de z en fonction de t ; z représente la hauteur de chute.*



Doc. 4 *Représentation de z en fonction de t².*



Doc. 5 *Représentation de ϑ en fonction de t.*

Nous constatons également que les courbes obtenues avec des billes de masses différentes sont identiques : la masse n'intervient pas.

Cherchons une interprétation.

1.2 Le champ de pesanteur

Comme tout objet situé au voisinage de la Terre, la bille est soumise à son poids. Précisons les caractéristiques de cette force.

> La force de pesanteur

Depuis la classe de Seconde, nous savons que tout objet situé au voisinage de la Terre subit, de la part de celle-ci, une force de gravitation que l'on peut identifier à la force de pesanteur, appelée **poids** $\vec{P}$.

Cette force est verticale, dirigée vers le bas, appliquée au centre de gravité G de l'objet et de valeur $P = m \cdot \text{g}$, g étant l'intensité de la pesanteur.

> Le champ de pesanteur

Posons : $\vec{\text{g}} = \frac{\vec{P}}{m}$, soit $\vec{P} = m \cdot \vec{\text{g}}$

$\vec{\text{g}}$ est appelé **vecteur champ de pesanteur.**

Le vecteur champ de pesanteur $\vec{\text{g}}$ a pour caractéristiques :

- une direction : la verticale du lieu ;
- un sens : du haut vers le bas ;
- une valeur : **l'intensité g de la pesanteur au lieu considéré** **[Doc. 6]**. Elle est exprimée en newton par kilogramme ($\text{N} \cdot \text{kg}^{-1}$) ou en mètre par seconde au carré ($\text{m} \cdot \text{s}^{-2}$) (voir les *difficultés du chapitre* 1, page 28).

Au voisinage de la Terre, règne un champ de pesanteur. En un point M, ce champ est caractérisé par le vecteur champ de pesanteur $\vec{\text{g}}(M)$. Ce champ existe qu'il y ait ou non un objet en M et ne dépend que de la position de M.

Dans un domaine de l'espace dont les dimensions sont limitées à quelques kilomètres **[Doc. 7]**, le vecteur $\vec{\text{g}}$ est quasiment le même en tout point : le champ de pesanteur y est uniforme.

1.3 Modélisation du mouvement

> Équation différentielle du mouvement

- **Système étudié :** la bille.
- **Référentiel d'étude :** le référentiel terrestre supposé galiléen.
- **Inventaire des forces :** la bille est soumise à son poids $\vec{P}$ et à l'action de l'air.

Nous supposons que l'action de l'air est négligeable devant le poids, car la bille est dense et de forme aérodynamique.

Nous pouvons donc considérer que la bille n'est soumise qu'à une seule force : son poids **[Doc. 8]**. Dans ces conditions, on dit que la bille est en **chute libre.**

- **Somme des forces appliquées :** $\Sigma\vec{F}_{\text{ext}} = \vec{P}$.
- **Application de la deuxième loi de Newton :**

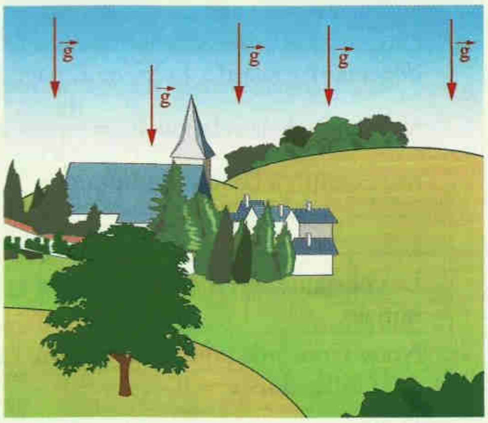
$$\Sigma\vec{F}_{\text{ext}} = m \cdot \vec{a}_G, \quad \text{soit} \quad m \cdot \vec{\text{g}} = m \cdot \vec{a}_G.$$

Nous avons donc : $\vec{a}_G = \vec{\text{g}}$, soit $\frac{\text{d}\vec{v}_G}{\text{d}t} = \vec{\text{g}}$ (1)

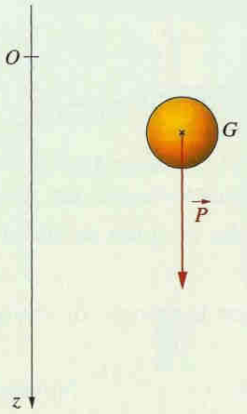
Nous retrouvons le résultat de l'*activité* 1 : $a_G = \text{g}$.

	Latitude	g (m . s⁻²)
Pôle Nord	90° N	9,8320
Groenland	74° N	9,8276
Dunkerque	51° N	9,8112
Bordeaux	44° N	9,8050
Lipari	38° N	9,8013
Saint-Thomas	0°	9,7819
Rio de Janeiro	22° S	9,7877
Îles Malouines	51° S	9,8115

Doc. 6 *L'intensité de la pesanteur dépend du lieu considéré. Les valeurs données sont celles du champ de pesanteur au niveau de la mer.*



Doc. 7 *Sur des distances horizontales et sur des hauteurs de quelques kilomètres, on peut admettre que le champ $\vec{\text{g}}$ est uniforme.*
En effet :
– g diminue environ de 0,3 % si on s'élève de 10 km ;
– la direction de $\vec{\text{g}}$ varie d'environ un degré entre deux points distants de 100 km.



Doc. 8 *Lors de la chute libre, le poids est la seule force appliquée à la bille.*

Un solide est en chute libre lorsqu'il n'est soumis qu'à son poids. L'accélération $\vec{a}_G$ de son centre d'inertie est alors égale au vecteur champ de pesanteur : $\vec{a}_G = \vec{g}$.
L'accélération est indépendante de la masse.

> Résolution analytique

- L'objet étant lâché sans vitesse initiale, la chute est verticale et le vecteur $\vec{\vartheta}_G$ constamment vertical **[Doc. 9]**. Sur un axe (Oz) vertical orienté vers le bas, nous obtenons par projection de la relation (1) :
$\frac{d\vartheta_G}{dt} = g$ $(g > 0)$ qui est l'équation différentielle du mouvement.

Une première recherche de primitive conduit à l'équation de la vitesse :

$$\vartheta_G = g \cdot t + \vartheta_0.$$

La constante ϑ_0 est telle que $\vartheta_G = \vartheta_0$ à $t = 0$: c'est la vitesse initiale.
La bille est lâchée sans vitesse initiale : $\vartheta_0 = 0$.
D'où :

$$\vartheta_G = g \cdot t.$$

La vitesse est une fonction linéaire du temps, ce qui est confirmé par le ***document 5*** relatif à l'*activité* 1, page 228.

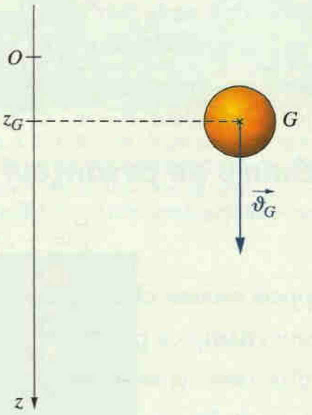
- À partir de la relation $\vartheta_G = \frac{dz_G}{dt} = g \cdot t$, une nouvelle recherche de primitive conduit à **l'équation horaire** :

$$z_G = \frac{1}{2} \cdot g \cdot t^2 + z_0.$$

La constante z_0 est telle que $z_G = z_0$ à $t = 0$: c'est la cote de la position initiale.
Nous avons pris pour origine O de l'axe (Oz) la position initiale du centre de la bille, alors $z_0 = 0$.
D'où :

$$z_G = \frac{1}{2} \cdot g \cdot t^2.$$

Le graphique $z_G = f(t^2)$ est donc une droite de coefficient directeur $\frac{1}{2} \cdot g$, ce que confirme le ***document 4*** relatif à l'*activité* 1, page 228.
Tous les corps lâchés sans vitesse initiale ont le même mouvement de chute libre, mouvement rectiligne uniformément accéléré, d'accélération égale à $\vec{g}$ (voir l'*activité préparatoire A*, page 227).
Le cas où le solide est lancé avec une vitesse initiale verticale ($\vartheta_0 \neq 0$) est traité dans l'*exercice résolu* 1, page 238.

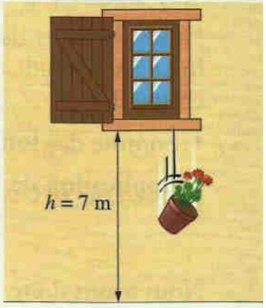


135439_10C_V6 40 x 55

Doc. 9 *La chute de la bille est verticale ; le vecteur $\vec{\vartheta}_G$ est vertical.*

Exercice d'entraînement

Un pot de fleurs tombe du deuxième étage d'un immeuble. Le bas de la fenêtre est situé à 7 m du sol **[Doc. 10]**.
Calculer la durée de chute et la vitesse du pot arrivant sur le sol.



Doc. 10 *Chute libre d'un pot de fleurs.* ▶

> *Pour s'entraîner : Ex. 4 et 5*

2. Comment caractériser le mouvement d'un solide en chute dans un fluide ?

Que se passe-t-il lors de la chute d'un solide dans un fluide si l'action exercée par ce dernier n'est pas négligeable ?
Pour cela, étudions le mouvement de chute d'une bille dans un liquide.

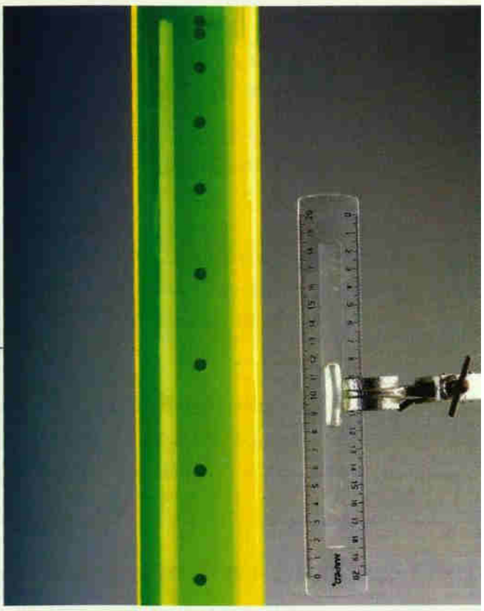
2.1 Étude expérimentale

Activité 2

Comment évolue la vitesse d'une bille tombant dans un liquide ?

- Réaliser la chute, sans vitesse initiale, d'une bille d'acier dans un liquide [**Doc. 11**].
- Enregistrer son mouvement et tracer l'évolution de la vitesse de la bille en fonction du temps.

Décrire l'évolution de la vitesse de la bille.

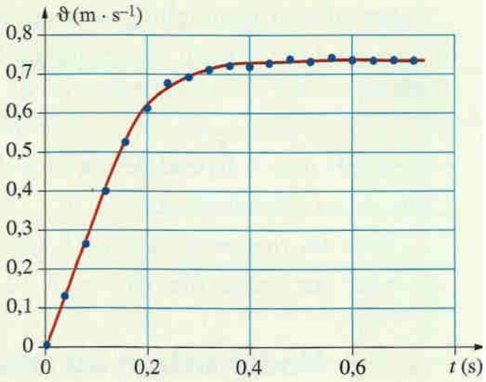


Doc. 11 *Une bille en chute dans un liquide.*

> Observation

Nous constatons [**Doc. 12**] que la vitesse augmente, puis se stabilise. La bille atteint une vitesse limite : son mouvement est alors rectiligne uniforme.

Cherchons une interprétation.



Doc. 12 *Évolution de la vitesse de la bille au cours du temps.*

2.2 Les forces exercées par le fluide

L'action exercée par le fluide sur le solide est modélisée par deux forces : la poussée d'ARCHIMÈDE et la force de frottement due au fluide.

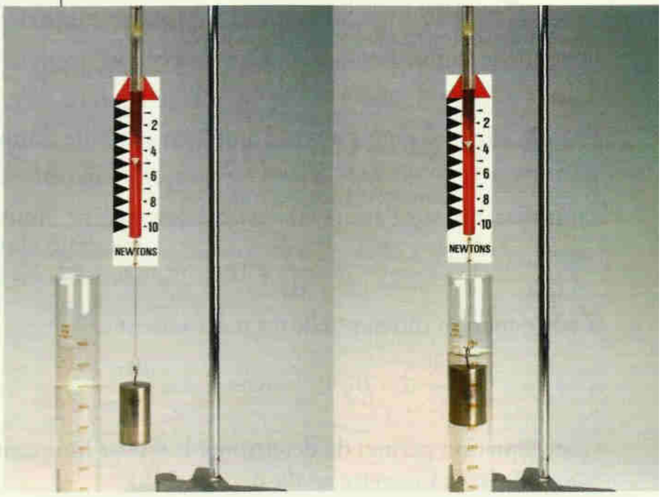
> La poussée d'ARCHIMÈDE

Activité 3

Comment déterminer les caractéristiques de la poussée d'ARCHIMÈDE ?

- Mesurer le poids d'un solide en le suspendant par un fil à un dynamomètre [**Doc. 13**].
- Immerger entièrement le solide dans des éprouvettes graduées contenant l'une de l'eau, l'autre de l'alcool (masse volumique : 800 g . dm^{-3}).
- Noter les nouvelles indications du dynamomètre, puis déterminer le volume de liquide déplacé par l'immersion du solide.

Déterminer, dans chaque cas, la poussée d'ARCHIMÈDE et comparer sa valeur au poids du liquide déplacé.



Doc. 13 *Étude expérimentale de la poussée d'ARCHIMÈDE.*

> Observation et interprétation

Nous observons que le fil reste vertical et que l'indication du dynamomètre est plus faible lorsque le solide est immergé. La poussée d'ARCHIMÈDE est donc une force verticale $\vec{F}_A$, dirigée vers le haut [**Doc. 14**, page suivante].

La différence entre les deux indications du dynamomètre est égale à la valeur de la poussée d'ARCHIMÈDE.

L'indication du dynamomètre est plus faible dans l'eau que dans l'alcool : la poussée d'ARCHIMÈDE dépend de la nature du fluide.

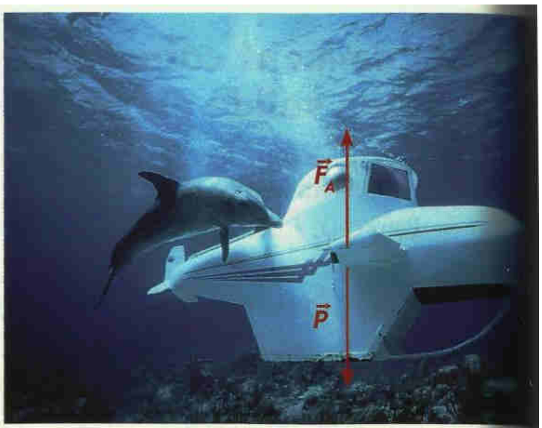
Enfin, si nous comparons la valeur de la poussée d'ARCHIMÈDE à celle du poids du volume de fluide déplacé, nous trouvons le même résultat.

D'où l'énoncé :

Tout corps immergé dans un fluide (liquide ou gaz) est soumis de la part de celui-ci à une force verticale $\vec{F}_A$, orientée vers le haut, de valeur égale au poids du fluide déplacé :

$$\vec{F}_A = -m_0 \cdot \vec{g} = -\rho_0 \cdot V \cdot \vec{g}$$

avec F_A en newton (N), m_0 la masse de fluide déplacé en kg, g l'intensité de la pesanteur en m . s^{-2}, ρ_0 la masse volumique du fluide en kg . m^{-3}, V le volume de fluide déplacé (égal au volume du solide) en m^3.



Doc. 14 *Le sous-marin immobile est soumis à son poids $\vec{P}$ et à la poussée d'ARCHIMÈDE $\vec{F}_A$.*

> La force de frottement due au fluide

Un parachutiste, ou une automobile en mouvement subissent de la part de l'air une force $\vec{f}$ qui s'oppose à leur mouvement (voir l'*activité préparatoire B*, page 227). Il en est de même de la bille tombant dans un liquide. Cette force a une valeur d'autant plus grande que la vitesse est importante.

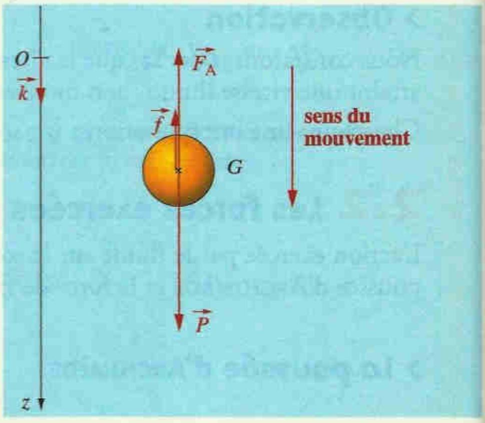
La force de frottement exercée par un fluide sur un solide est toujours opposée au vecteur vitesse. Sa valeur est de la forme :

$$f = K \cdot \vartheta^n.$$

Le coefficient K dépend de la nature du fluide et de la forme du solide.

On prend généralement :

- pour des vitesses faibles, $n = 1$, soit $f = K \cdot \vartheta$;
- pour des vitesses plus élevées, $n = 2$, soit $f = K \cdot \vartheta^2$.



Doc. 15 *Inventaire des forces.*

2.3 Modélisation du mouvement

> Équation différentielle du mouvement

La bille est soumise **[Doc. 15]** à son poids $\vec{P} = m \cdot \vec{g}$, à la poussée d'ARCHIMÈDE $\vec{F}_A = -m_0 \cdot \vec{g}$ (m_0 étant la masse du fluide déplacé) et à la force de frottement fluide $\vec{f} = -K \cdot \vartheta^n \cdot \vec{k}$ ($\vec{k}$ vecteur unitaire vertical, dirigé vers le bas).

La deuxième loi de NEWTON appliquée à la bille donne :

$$m \cdot \vec{a} = m \cdot \vec{g} - m_0 \cdot \vec{g} - K \cdot \vartheta^n \cdot \vec{k}.$$

En projection sur l'axe (Oz) vertical descendant, nous obtenons :

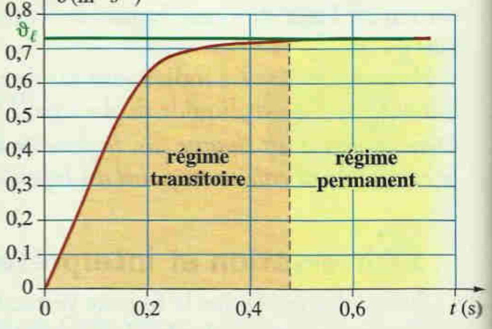
$$m \cdot \frac{d\vartheta}{dt} = (m - m_0) \cdot g - K \cdot \vartheta^n ;$$

d'où l'équation différentielle du mouvement :

$$\boxed{\frac{d\vartheta}{dt} = A - B \cdot \vartheta^n} \quad \text{avec} \quad A = \frac{m - m_0}{m} \cdot g \quad \text{et} \quad B = \frac{K}{m}.$$

Cette équation permet de déterminer la vitesse limite, atteinte lorsque $\frac{d\vartheta}{dt} = 0$ **[Doc. 16]** (voir l'*exercice résolu* 2, page 239)

$$A - B \cdot \vartheta^n = 0, \quad \text{soit } \vartheta_\ell = \left(\frac{A}{B}\right)^{1/n}.$$



Doc. 16 *Évolution de la vitesse au cours du temps :*
– avant la vitesse limite : régime transitoire ;
– à partir de la vitesse limite : régime permanent.

> Résolution numérique par la méthode d'EULER

La méthode d'EULER permet de résoudre numériquement cette équation différentielle. Pour l'utiliser, il faut connaître la vitesse à une date donnée.

Cette méthode comporte deux étapes de calcul qu'il faut répéter dans le temps. C'est une **méthode itérative.**

- Généralement, c'est la vitesse initiale ϑ_0 qui est connue (date t_0).

Première étape : on calcule l'accélération a_0 à la date t_0.
L'équation différentielle permet de connaître l'accélération initiale a_0 à la date t_0 : $a_0 = A - B \cdot \vartheta_0^n$.

Deuxième étape : on calcule la vitesse ϑ_1 à la date ultérieure $t_1 = t_0 + \Delta t$.
La durée Δt est appelée **le pas du calcul.**

$$a_0 = \frac{\Delta \vartheta_0}{\Delta t} = \frac{\vartheta_1 - \vartheta_0}{\Delta t}, \text{ soit } \vartheta_1 = \vartheta_0 + a_0 \cdot \Delta t.$$

- **On recommence ces deux étapes de calculs** [**Doc. 17**] :

– on calcule l'accélération a_1 à la date t_1 :

$$a_1 = A - B \cdot \vartheta_1^n.$$

– on calcule ensuite la vitesse ϑ_2 à la date t_2 :

$$\vartheta_2 = \vartheta_1 + a_1 \cdot \Delta t.$$

- **On recommence** en calculant $a_2 = A - B \cdot \vartheta_2^n$, puis ϑ_3 ...

Ces étapes de calculs sont résumées dans le tableau du **document 17**.

Date	Vitesse	Accélération
$t_0 = 0$	ϑ_0	$\longrightarrow a_0 = A - B \cdot \vartheta_0^n$
$t_1 = t_0 + \Delta t$	$\vartheta_1 = \vartheta_0 + a_0 \cdot \Delta t$	$\longrightarrow a_1 = A - B \cdot \vartheta_1^n$
$t_2 = t_1 + \Delta t$	$\vartheta_2 = \vartheta_1 + a_1 \cdot \Delta t$	$\longrightarrow a_2 = A - B \cdot \vartheta_2^n$

Doc. 17 *Résolution numérique par la méthode d'EULER.*

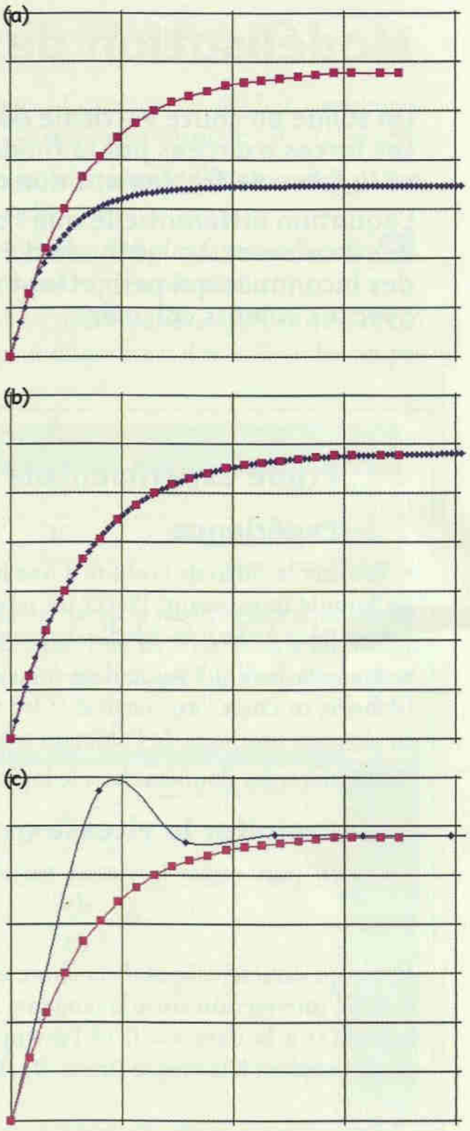
On opère par tâtonnement en cherchant les valeurs de A, B et n qui permettent de faire coïncider les valeurs calculées par la méthode d'EULER, avec les valeurs expérimentales [**Doc. 18a et b**] : la courbe théorique doit coïncider avec la courbe expérimentale.

Le choix du pas de calcul est déterminant. Un pas trop grand donne des résultats aberrants [**Doc. 18c**], et un pas trop petit augmente considérablement le nombre d'opérations à effectuer.

Généralement, on prend pour le pas, le dixième de la durée du régime transitoire.

Un bon accord entre les points expérimentaux et ceux obtenus par la méthode d'EULER permettent de valider les hypothèses, en particulier le modèle utilisé pour les frottements ($n = 1$ ou 2).

> Pour s'entraîner : Ex. 7, 8 et 10



Doc. 18 *On cherche à superposer la courbe obtenue par la méthode d'EULER (en bleu) avec la courbe expérimentale (en rose).*

(a) Il n'y a pas un bon accord : la modélisation n'est pas satisfaisante.

(b) Il y a un bon accord : la modélisation est satisfaisante.

(c) Le pas de calcul est trop grand : même avec un modèle correct, la courbe obtenue par la méthode d'EULER n'est pas pertinente.

Exercices du chapitre Physique 10 : Mouvements de chutes verticales

Applications directes

Étudier la chute libre

(§ 1 du cours)

3. Étudier une chute libre sans vitesse initiale

Un solide de masse m, de centre d'inertie G, est lâché sans vitesse initiale au voisinage de la Terre.

Dans les premiers mètres de chute, l'action exercée par l'air est négligeable devant le poids du solide.

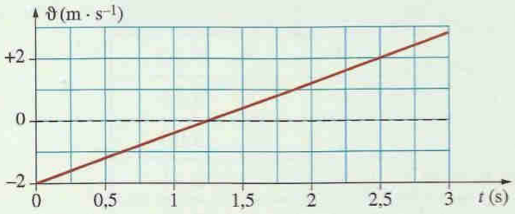
1. Faire l'inventaire des forces extérieures appliquées au solide.

2. À l'aide de la deuxième loi de Newton, donner les caractéristiques de l'accélération du centre d'inertie G du solide.

3. En utilisant un axe vertical (Oz) orienté vers le bas, établir l'équation différentielle traduisant l'évolution de la vitesse du centre d'inertie du solide.

4. Interpréter l'évolution de la vitesse

En exploitant un film réalisé lors d'une mission Apollo, on a enregistré le mouvement vertical du centre d'inertie G d'un solide en chute libre sur la Lune. On repère l'évolution de la vitesse ϑ de G au cours du temps suivant un axe vertical orienté vers le bas. L'exploitation de cet enregistrement conduit au graphique ci-dessous. La date $t = 0$ correspond au début de l'enregistrement.



1. Quelle est la valeur de l'accélération de G lors du mouvement ?

2. Quelle est la valeur de la vitesse initiale ?

3. Dans quel sens le mobile a-t-il été lancé ?

4. Le solide est lancé d'un point dont l'abscisse a pour valeur $z_0 = 0{,}5$ m.

a. Établir l'expression de la vitesse de G en fonction du temps avec les valeurs numériques précédemment déterminées.

b. Établir ensuite l'expression de l'abscisse z en fonction du temps t.

5. Étudier une chute libre avec vitesse initiale

On étudie le mouvement du centre d'inertie G d'un mobile en chute libre lancé avec une vitesse initiale $\vec{\vartheta}_0$ verticale de valeur $\vartheta_0 = 3$ m . s^{-1}.

1. Faire l'inventaire des forces qui s'exercent sur le mobile.

2. En déduire l'accélération de son centre d'inertie G sachant que $g = 9{,}8$ m . s^{-2}.

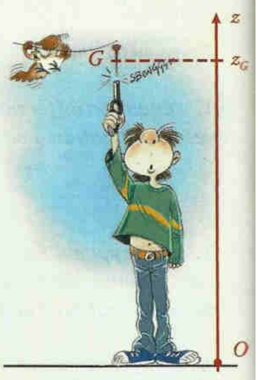
3. En choisissant un axe (Oz) vertical orienté vers le bas, établir les équations horaires de la vitesse et de la position du centre d'inertie de ce solide dans les conditions initiales suivantes :

a. $z_0 = 0$ et $\vec{\vartheta}_0$ est orienté vers le haut ;

b. $z_0 = 5$ m et $\vec{\vartheta}_0$ est orienté vers le bas.

6. Étudier un mouvement vertical

(voir l'exercice résolu 1)



Un élève de Terminale veut étudier le mouvement de la fléchette d'un pistolet.

D'une altitude de 1,75 m, il lance la fléchette verticalement vers le haut avec une vitesse initiale de 5,0 m . s^{-1}. On considère l'action de l'air négligeable.

1. Déterminer les caractéristiques de l'accélération $\vec{a}_G$ du centre d'inertie G de la fléchette.

2. On choisit un axe (Oz) vertical orienté vers le haut dont l'origine O est située au niveau du sol. Établir les expressions de la vitesse $\vartheta(t)$ et de l'abscisse $z(t)$ du centre de gravité de la fléchette.

3. a. Quelle est la valeur de la vitesse au sommet de la trajectoire ?

b. En déduire la date t_s à laquelle la fléchette atteint le sommet de sa trajectoire.

c. Quelle est la hauteur h_s atteinte par la fléchette ?

4. À quelle date la fléchette touchera-t-elle le sol ?

Étudier la chute d'un solide dans un fluide

(§2 du cours)

7. Calculer la poussée d'Archimède

La bille d'un roulement a un volume $V = 4{,}4 \times 10^{-6}$ m^3 et une masse $m = 34$ g. L'intensité de la pesanteur est $g = 10$ m . s^{-2}.

1. Calculer le poids de cette bille.

2. La bille est placée dans l'air dont la masse volumique est :

$$\rho_{air} = 1{,}3 \text{ kg . m}^{-3}.$$

a. Calculer la poussée d'Archimède qui s'exerce sur la bille.

b. Comparer la poussée d'Archimède et le poids.

3. La bille tombe dans un liquide dont la masse volumique est $\rho_{liq} = 0{,}89 \times 10^3$ kg . m^{-3}.

a. Calculer la poussée d'Archimède qui s'exerce sur la bille.

b. Comparer la poussée d'Archimède et le poids.

8. Calculer une viscosité

Lorsque la vitesse est faible, un objet sphérique de rayon R se déplaçant dans un fluide est soumis à une force de frottement fluide $\vec{f}$ dont la valeur peut être calculée par la formule de Stokes : $f = 6\,\pi\,.\,\eta\,.\,R\,.\,\vartheta$. Dans cette expression, η est la viscosité du fluide.

1. Déterminer, dans le système international, l'unité de viscosité.

2. Exprimer le vecteur force de frottement $\vec{f}$ en fonction du vecteur vitesse $\vec{\vartheta}$.

3. Une bille de rayon $R = 1{,}0$ cm chute dans un fluide avec une vitesse $\vartheta = 1{,}4$ cm . s^{-1}. L'étude du mouvement montre que la force de frottement exercée par le fluide a une intensité $f = 2{,}2 \times 10^{-3}$ N. Calculer la viscosité η de ce fluide.

Utilisation des acquis

10. Chute verticale et solution de l'équation différentielle

Une goutte d'eau colorée, assimilée à une sphère de rayon $r = 2$ mm, chute dans l'huile contenue dans une éprouvette. La masse volumique de l'eau est $\rho_e = 1{,}0 \times 10^3$ kg . m^{-3}, celle de l'huile est : $\rho_h = 8{,}2 \times 10^2$ kg . m^{-3}.

On note ϑ la vitesse de la goutte d'eau. La valeur f de la force de frottement fluide exercée par l'huile est donnée par la formule de Stokes : $f = 6\,\pi\,.\,\eta\,.\,r\,.\,\vartheta$. Le coefficient η est la viscosité du fluide. Pour l'huile utilisée, on a $\eta = 80 \times 10^{-3}$ kg . m^{-1} . s^{-1}. L'intensité de la pesanteur est $g = 9{,}81$ m . s^{-2}. On rappelle que le volume d'une sphère de rayon r est $V = \frac{4}{3}\pi\,.\,r^3$.

1. Effectuer l'inventaire des forces exercées sur la goutte. Donner leurs expressions littérales.

2. Établir l'équation différentielle traduisant la vitesse de la goutte suivant un axe (Oz) vertical orienté vers le bas.

3. Montrer que cette équation différentielle peut s'écrire : $\frac{d\vartheta}{dt} = A - B\,.\,\vartheta$. Calculer A et B.

4. Montrer que la goutte atteint une vitesse limite. L'exprimer en fonction de A et B, et calculer sa valeur.

13. La chute d'un grêlon

Un grêlon de volume V tombe verticalement dans l'air. Les frottements de l'air peuvent être assimilés à une force $\vec{f}$ dont l'intensité f est proportionnelle au carré de la vitesse : $f = k\,.\,\vartheta^2$.

On note ρ_g la masse volumique du grêlon et ρ_a la masse volumique de l'air.

1. Quelle est, dans le système international, l'unité du coefficient k ?

2. Faire l'inventaire des forces exercées sur le grêlon.

3. a. Établir l'expression vectorielle de l'accélération du grêlon.

b. Établir l'équation différentielle donnant la vitesse, suivant un axe (Oz) vertical orienté vers le bas.

4. a. Montrer que le grêlon atteint une vitesse limite de chute, notée ϑ_ℓ. L'exprimer en fonction des données du texte.

b. Calculer la valeur du coefficient k.

Données : $V = 1,1 \times 10^{-7}$ m³ ; $\rho_g = 0,92$ g . mL⁻¹ ; $\rho_a = 1,3$ g . L⁻¹ ; $\vartheta_\ell = 11,6$ m . s⁻¹ ; g = 9,8 m . s⁻².

14. Un bon C_x

La force exercée par l'air sur un véhicule qui se déplace dépend de sa forme, de sa « surface frontale » S, et de sa vitesse ϑ. On définit un coefficient de pénétration dans l'air, noté C_x, qui dépend de la forme : plus la forme est aérodynamique, plus ce coefficient est faible. Le coefficient de pénétration dans l'air C_x est, par exemple, de l'ordre de 0,6 pour un camion, de 0,3 pour une berline actuelle, et de 0,2 pour les prototypes à l'étude.

Les ingénieurs calculent la résistance de l'air ou « traînée » par la formule $F_x = \frac{1}{2} \cdot \rho \cdot S \cdot C_x \cdot \vartheta^2$.

Donnée : masse volumique de l'air : $\rho = 1,3$ kg . m⁻³.

1. Comparer la traînée pour un camion ($C_x = 0,50$) de surface frontale $S = 6,0$ m² avec la traînée pour une berline ($C_x = 0,3$) de surface frontale $S = 2,0$ m², ces véhicules roulant à 90 km . h⁻¹.

2. a. Calculer la traînée sur une même berline ($C_x = 0,3$ et $S = 2,0$ m²) roulant à 90 km . h⁻¹, puis à 130 km . h⁻¹.

b. Comparer ces valeurs et conclure quant à la consommation de carburant.

15. Le mouvement d'un ballon-sonde

Un ballon-sonde est un dispositif utilisé pour étudier l'atmosphère terrestre. Il est constitué d'un ballon, gonflé à l'hélium, et d'une nacelle qui emporte du matériel d'analyse de l'air.

En montant, le ballon grossit, car la pression atmosphérique diminue. Sa paroi élastique finit par éclater à une altitude généralement comprise entre 20 et 30 kilomètres. Après l'éclatement, un petit parachute s'ouvre pour ramener la nacelle et son matériel scientifique au sol. Il faut ensuite localiser la nacelle, puis la récupérer pour exploiter l'ensemble des expériences embarquées.

On étudie ici la mécanique du vol du ballon-sonde à faible altitude (sur les premières centaines de mètres). On peut alors considérer que l'accélération de la pesanteur g, le volume du ballon V_b et la masse volumique ρ de l'air restent constants.

On modélisera la valeur f de la force de frottement de l'air sur le système étudié par l'expression : $f = C \cdot \rho \cdot \vartheta^2$ où C est une constante pour les altitudes considérées et ϑ la vitesse du centre d'inertie du système {ballon + nacelle}.

On supposera qu'il n y a pas de vent (le mouvement s'effectue dans la direction verticale) et que le volume de la nacelle est négligeable par rapport au volume du ballon.

Le système {ballon + nacelle} est étudié dans un référentiel terrestre considéré comme galiléen.

1. a. Établir le bilan des forces exercées sur le système {ballon + nacelle}, lorsque le ballon vient juste de décoller. Indiquer le sens et la direction de chaque force.

b. Donner l'expression littérale de la valeur F_A de la poussée d'Archimède.

c. Soit M la masse du système. Appliquer au système la deuxième loi de Newton (seule la relation vectorielle est demandée).

d. La vitesse initiale du ballon (juste après le décollage) étant considérée comme nulle, quelle condition doit satisfaire le vecteur accélération pour que le ballon puisse s'élever? En déduire une condition sur M (on projettera la relation obtenue à la question **1. c.** sur un axe vertical orienté vers le haut).

e. En déduire la masse maximale de matériel scientifique que l'on peut embarquer dans la nacelle.

Données : $\rho = 1,22$ kg . m⁻³ ; $V_b = 9,0$ m³.

Masse du ballon (enveloppe + hélium) : $m = 2,10$ kg.

Masse de la nacelle vide : $m' = 0,50$ kg.

2. a. À partir de la question **1. c.** et en conservant l'axe défini à la question **1. d.**, montrer que l'équation différentielle régissant le mouvement du ballon peut se mettre sous la forme :

$$A \cdot \vartheta^2 + B = \frac{d\vartheta}{dt}$$

et donner les expressions de A et B.

La masse de matériel embarqué étant de 2,0 kg, l'application numérique donne $A = -0,53$ m⁻¹ et $B = 13,6$ m . s⁻².

b. Donner l'expression littérale de la vitesse limite ϑ_ℓ du ballon en fonction de A et B.

c. Calculer cette vitesse limite.

D'après bac, juin 2004.

19. Balle de ping-pong lancée dans l'air

Une balle de ping-pong a une masse $m = 2,3$ g et un rayon $r = 1,9$ cm. On étudie son mouvement vertical dans l'air de masse volumique $\rho_{air} = 1,3$ kg . m⁻³. Elle est alors soumise à des frottements qui peuvent être modélisés par une force dont l'intensité f est proportionnelle au carré de la vitesse $f = k \cdot \vartheta^2$. L'intensité de la pesanteur est g = 9,81 m . s⁻².

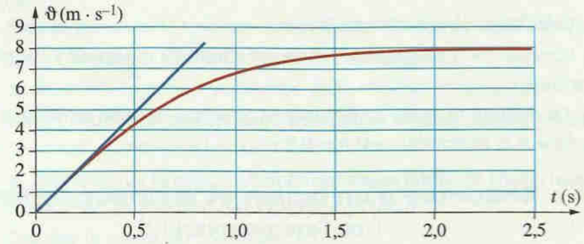
1. a. Faire l'inventaire des forces exercées sur la balle. Donner les expressions littérales des intensités de ces forces.

b. En utilisant un axe vertical orienté vers le bas, établir l'équation différentielle du mouvement du centre de gravité de la balle.

c. Montrer que cette équation différentielle peut s'écrire : $\frac{d\vartheta}{dt} + A \cdot \vartheta^2 = B$. Donner les expressions littérales de A et B. Calculer B.

d. Montrer que, si la balle est abandonnée sans vitesse initiale, elle atteint une vitesse limite. L'exprimer en fonction de A et B.

2. Lors d'une chute, on a obtenu le graphique ci-dessous.



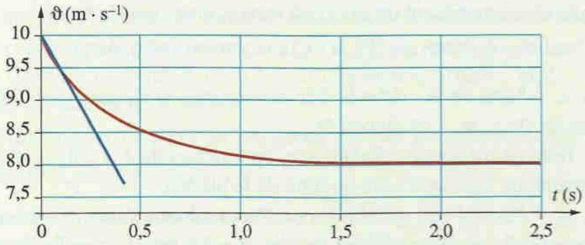
a. Quelle est la vitesse initiale ϑ_0 de la balle?

b. Quelle est la vitesse limite ϑ_ℓ atteinte par la balle?

En déduire la valeur de A, puis celle de k.

c. Quelle est l'accélération initiale de la balle? Ce résultat est-il en accord avec l'équation différentielle?

3. Lors d'une autre étude expérimentale, on a obtenu le graphique suivant.



a. Quelle est la vitesse initiale ϑ_0 de la balle?

b. Quelle est la vitesse limite ϑ_ℓ atteinte par la balle? La comparer avec celle obtenue précédemment. La vitesse initiale a-t-elle une influence sur la vitesse limite?

c. Quelle est l'accélération initiale a_0 de la balle? La comparer avec celle obtenue à partir de l'équation différentielle. La vitesse initiale a-t-elle une influence sur l'accélération initiale?

d. À l'aide du graphique, justifier le signe de l'accélération initiale.

Physique 11 : Mouvements plans

Activités préparatoires

A. Le saut en longueur

Lors de l'épreuve du saut en longueur, la course d'élan doit être accélérée pour acquérir la plus grande vitesse dans les derniers mètres. Sur la planche d'appel, l'athlète fournit une impulsion importante pour monter et retomber le plus loin possible.
Le record du monde du saut en longueur est détenu depuis 1991 par l'américain Mike Powell avec un bond historique de 8,95 m.

1. *Qu'est-ce qu'un mouvement accéléré ?*
2. *Sur un schéma, représenter le vecteur vitesse du centre d'inertie de l'athlète au moment de l'impulsion.*
3. *Quelles caractéristiques de ce vecteur ont une influence sur la longueur du saut ?*

> Voir § 1.2 du cours, p. 251, et exercice 15, p. 268

Eunice Barber est championne de France du saut en longueur avec un saut record de 7,01 m. Elle a été championne du monde à l'heptathlon en 1999 et vice-championne en 2003. ▶

B. Les satellites de la Terre

La Lune est le seul satellite naturel de la Terre.
Plusieurs centaines de satellites artificiels (d'observation, de télécommunication, militaires...) gravitent autour de la Terre.
La base européenne de lancement est à Kourou, en Guyane, et utilise comme propulseurs, les fusées Ariane.
Dans sa dernière version, Ariane V permet de satelliser une charge de 10 tonnes.

1. *Dans quel référentiel est étudié le mouvement de la Lune et le mouvement des satellites artificiels de la Terre ?*
2. *Quelle est la force responsable de ces mouvements ?*
3. *Le mouvement de la Lune obéit-il aux mêmes lois qui régissent les mouvements des satellites artificiels ?*

> Voir § 2.1 du cours, p. 253, et exercice 20, p. 270

La Terre et la Lune vues d'un satellite. ▶

Comment déterminer et décrire le mouvement d'un projectile ou celui d'un satellite ?

Physique 11 : Mouvements plans

1. Quel est le mouvement d'un projectile dans le champ de pesanteur uniforme ?

Étudions le mouvement d'un projectile dans une région de l'espace où le champ de pesanteur peut être considéré comme uniforme.

1.1 Étude expérimentale

Une bille est lancée avec une vitesse $\vec{\vartheta}_0$ faisant un angle α avec le plan horizontal. Étudions le mouvement de son centre d'inertie dans le référentiel terrestre.

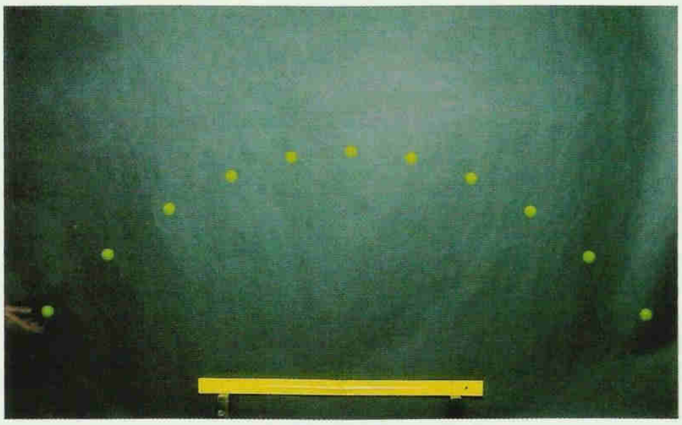
Activité 1

Quel est le mouvement d'une bille dans le champ de pesanteur ?

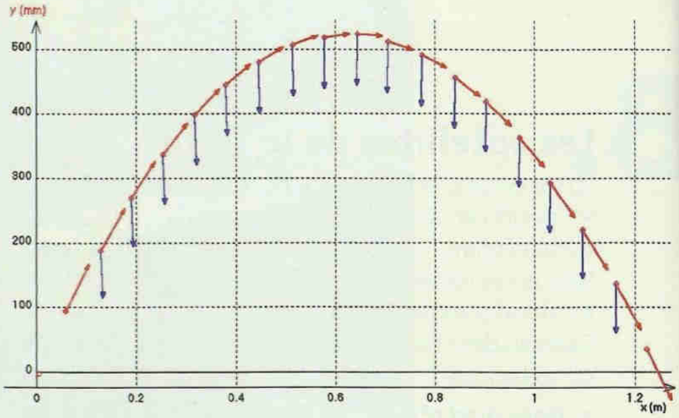
- Filmer une bille lancée dans un plan perpendiculaire à l'axe de visée d'un caméscope **[Doc. 1]**.
- Analyser le film à l'aide d'un logiciel de traitement d'images.
- Faire tracer les vecteurs vitesse et accélération du centre d'inertie de la bille pour chacune de ses positions.

1. Au cours du mouvement, comment varie le vecteur vitesse ? le vecteur accélération ?

2. Comparer le vecteur accélération avec le vecteur $\vec{g}$ **[Doc. 2]**.



Doc. 1 *Étude, image par image, d'une bille lancée dans le plan frontal du caméscope.*



Doc. 2 *Vecteurs vitesse (en rouge) et accélération (en bleu) au cours du mouvement.*

> Observation

Le vecteur vitesse du centre d'inertie de la bille change de valeur et d'orientation au cours du mouvement.

Le vecteur accélération est constant, vertical descendant.

Le vecteur accélération a la direction et le sens du vecteur champ de pesanteur $\vec{g}$ et sa valeur est de l'ordre de 10 m . s^{-2}.

> Interprétation

- Le système considéré est la bille.
- Le référentiel d'étude est le référentiel terrestre considéré comme galiléen.
- Une fois lancée, la bille est soumise à son poids $\vec{P}$ et à l'action de l'air que l'on peut négliger : **la chute est dite libre.**
- Appliquons la deuxième loi de NEWTON à la bille :

$$\Sigma \vec{F}_{ext} = \vec{P} = m \cdot \vec{a}_G.$$

Avec $\vec{P} = m \cdot \vec{g}$, on a : $\vec{a}_G = \vec{g}$.

Lors de la chute libre d'un mobile, le vecteur accélération $\vec{a}_G$ de son centre d'inertie est égal au vecteur champ de pesanteur $\vec{g}$:

$$\vec{a}_G = \vec{g}$$

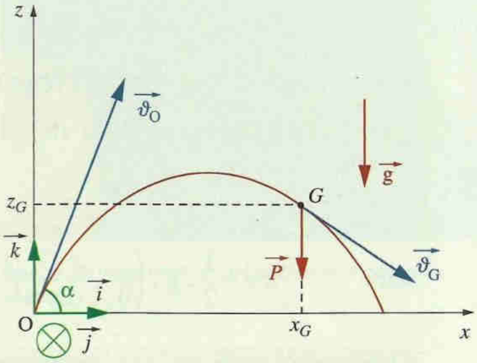
Ce résultat a déjà été établi au chapitre précédent lors de l'étude d'un mouvement de chute libre verticale.

1.2 Équations horaires

Déterminons les caractéristiques du mouvement du centre d'inertie G d'un projectile lancé avec une vitesse initiale non nulle. C'est le cas du mouvement de l'athlète lors d'un saut en longueur vu dans l'*Activité préparatoire A*, page 249. Pour cela, recherchons les équations horaires du mouvement.

Choisissons un repère $\mathcal{R}(O; \vec{i}, \vec{j}, \vec{k})$ lié au référentiel terrestre **[Doc. 3]** :

- le vecteur unitaire $\vec{k}$ est vertical ascendant ;
- le plan $(\vec{i}, \vec{k})$ contient le vecteur vitesse initiale $\vec{\vartheta}_0$. Notons α, l'angle $(\vec{i}, \vec{\vartheta}_0)$;
- l'origine O coïncide avec la position initiale du centre d'inertie G du projectile.



Doc. 3 *Trajectoire parabolique dans le cas d'une chute libre avec vitesse initiale.*

Dans ce repère et à la date $t = 0$, nous avons **[Doc. 4]** :

$$\vec{OG}_0 \begin{cases} x_0 = 0 \\ y_0 = 0 \\ z_0 = 0 \end{cases} \quad \text{et} \quad \vec{\vartheta}_0 \begin{cases} \dot{x}_0 = \vartheta_0 \,.\, \cos\alpha \\ \dot{y}_0 = 0 \\ \dot{z}_0 = \vartheta_0 \,.\, \sin\alpha \end{cases}$$

À une date t quelconque, G a pour coordonnées (x, y, z), sa vitesse $\vec{\vartheta}_G(\dot{x}, \dot{y}, \dot{z})$ et son accélération $\vec{a}_G(\ddot{x}, \ddot{y}, \ddot{z})$ **[Doc. 3]**.

> Quelle que soit la date t, nous avons :

$$\vec{a}_G = \vec{g} \text{ et } \vec{g} = -\,g \,.\, \vec{k} \text{ avec } g > 0.$$

Nous en déduisons les coordonnées de l'accélération $\vec{a}_G$ de G dans ce repère :

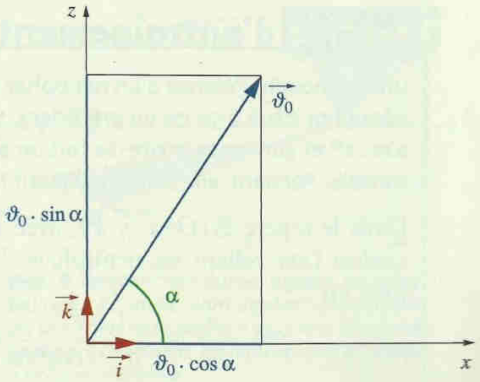
$$\vec{g} \begin{cases} 0 \\ 0 \\ -\,g \end{cases} \quad \text{et} \quad \vec{a}_G \begin{cases} \ddot{x} = 0 \\ \ddot{y} = 0 \\ \ddot{z} = -\,g \end{cases}$$

> Les coordonnées du vecteur vitesse $\vec{\vartheta}_G$ sont des primitives des coordonnées du vecteur accélération $\vec{a}_G$. Compte tenu des conditions initiales, nous obtenons :

$$\vec{\vartheta}_G \begin{cases} \dot{x} = \dot{x}_0 = \vartheta_0 \,.\, \cos\alpha \\ \dot{y} = \dot{y}_0 = 0 \\ \dot{z} = -\,g \,.\, t + \dot{z}_0 = -\,g \,.\, t + \vartheta_0 \,.\, \sin\alpha \end{cases}$$

> Les coordonnées du vecteur position $\vec{OG}$ sont des primitives des coordonnées du vecteur vitesse $\vec{\vartheta}_G$. Compte tenu des conditions initiales, nous obtenons :

$$\vec{OG} \begin{cases} x = \vartheta_0 \,.\, \cos\alpha \,.\, t + x_0 = \vartheta_0 \,.\, \cos\alpha \,.\, t \\ y = y_0 = 0 \\ z = -\dfrac{1}{2} \,.\, g \,.\, t^2 + \vartheta_0 \,.\, \sin\alpha \,.\, t + z_0 = -\dfrac{1}{2} \,.\, g \,.\, t^2 + \vartheta_0 \,.\, \sin\alpha \,.\, t \end{cases}$$


z
$\vec{\vartheta}_0$
$\vartheta_0 \cdot \sin\alpha$
α
$\vec{k}$
$\vec{i}$
$\vartheta_0 \cdot \cos\alpha$
x

Doc. 4 *Coordonnées du vecteur vitesse à l'instant initial : $\vec{\vartheta}_0 = \vartheta_0 \,.\, \cos\alpha \,.\, \vec{i} + \vartheta_0 \,.\, \sin\alpha \,.\, \vec{k}$.*

Nous déduisons de ces équations horaires trois résultats importants :

- **$y = 0$: la trajectoire du centre d'inertie G est dans le plan vertical (xOz) contenant $\vec{\vartheta}_0$.**
- **$x = \vartheta_0 \cdot \cos\alpha \cdot t$: le mouvement de la projection de G sur l'axe horizontal (Ox) est uniforme.**
- **$z = -\frac{1}{2} \cdot g \cdot t^2 + \vartheta_0 \cdot \sin\alpha \cdot t$: le mouvement de la projection de G sur l'axe vertical (Oz) est uniformément accéléré.**

1.3 Équation de la trajectoire

- On établit l'équation de la trajectoire en éliminant le paramètre t des équations horaires :

$$t = \frac{x}{\vartheta_0 \cdot \cos\alpha}$$

soit : $$z = -\frac{1}{2} \cdot g \cdot \left(\frac{x}{\vartheta_0 \cdot \cos\alpha}\right)^2 + \vartheta_0 \cdot \sin\alpha \cdot \frac{x}{\vartheta_0 \cdot \cos\alpha}$$

L'équation de la trajectoire du centre d'inertie d'un projectile est :

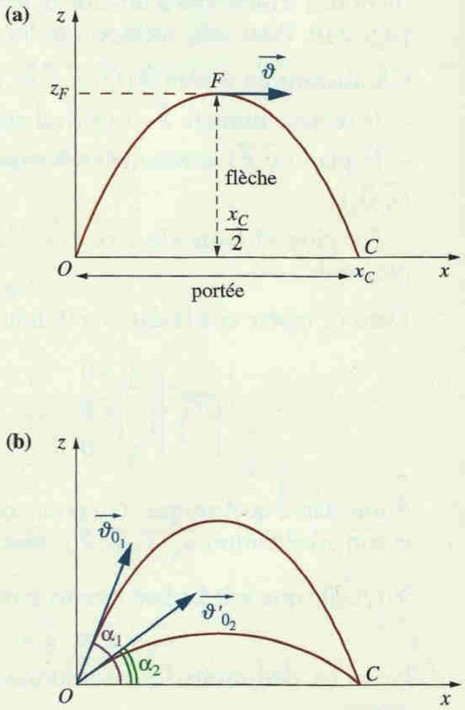
$$z = -\frac{1}{2} \cdot g \cdot \frac{x^2}{\vartheta_0^{\,2} \cdot \cos^2\alpha} + \tan\alpha \cdot x$$

La trajectoire est une portion de parabole située dans le plan vertical contenant $\vec{\vartheta}_0$.

- La portée horizontale est la distance $d = OC$ **[Doc. 5a]** entre le point O de lancement et le point C de chute. On détermine $d = x_C$ pour $z_C = 0$.

La portée est la même pour deux angles de tir complémentaires (tir en cloche ou tir tendu) **[Doc. 5b]**. On démontre que la portée est maximale pour $\alpha = 45°$ (voir l'*exercice résolu* 1, page 263).

- La flèche est l'altitude maximale atteinte par G (position F). Au point F, le vecteur vitesse $\vec{\vartheta}$ est horizontal : $\dot{z}_F = 0$.



Doc. 5 *Trajectoires d'un projectile.*

Exercice d'entraînement 1

Une grenouille s'élance d'un nénuphar pour atteindre un autre nénuphar situé à 50 cm du précédent. Sa vitesse initiale est de 2 m . s⁻¹ et son vecteur vitesse fait un angle α = 55° avec l'horizontale. Parvient-elle sur son objectif ?

Dans le repère $\mathcal{R}(O; \vec{i}, \vec{j}, \vec{k})$, avec $\vec{k}$ vertical ascendant et $\vec{i}$ selon l'axe reliant les nénuphars, l'équation de la trajectoire est :

$$z = -\frac{1}{2} \cdot g \cdot \frac{x^2}{\vartheta_0^{\,2} \cdot \cos^2\alpha} + \tan\alpha \cdot x.$$

La longueur du saut, obtenue pour $z = 0$, est :

$$x = \frac{2 \cdot \vartheta_0^{\,2} \cdot \cos^2\alpha \cdot \tan\alpha}{g} = \frac{2 \cdot \vartheta_0^{\,2} \cdot \cos\alpha \cdot \sin\alpha}{g}.$$

La longueur du saut dépend de la valeur et de l'orientation du vecteur vitesse initiale (voir l'*Activité préparatoire A*, page 249).

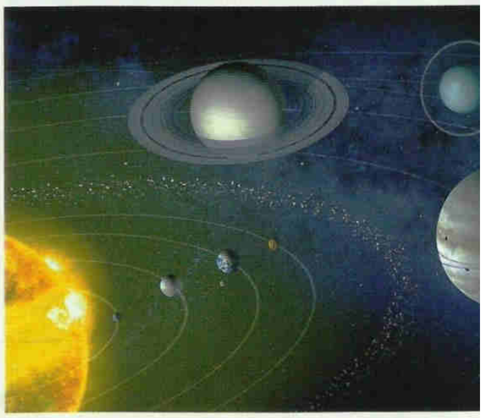
Numériquement : $x = 0{,}38$ m. La grenouille tombe à l'eau !

Pour s'entraîner : Ex. 1, 4, 5 et 7

2. Quel est le mouvement des planètes et des satellites ?

Dans le champ de pesanteur localement uniforme, la force de gravitation qui s'exerce sur un solide (son poids) est constante et la trajectoire de son centre d'inertie est parabolique.

Qu'en est-il pour un mobile (planète, satellite) soumis à une force de gravitation qui varie au cours du mouvement ?



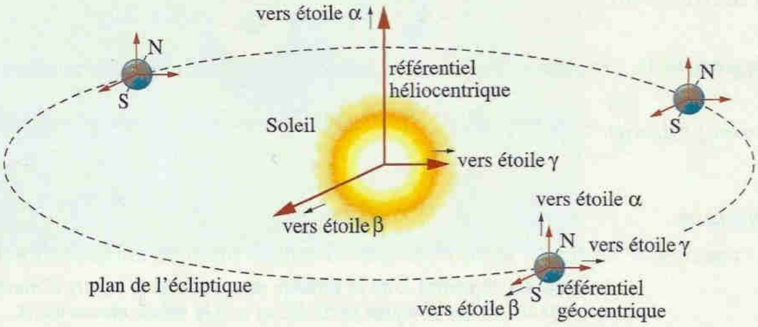
Doc. 7 *Représentation artistique du système solaire.*

2.1 Lois de KÉPLER

Utilisant les résultats des observations de son maître Tycho BRAHÉ (1546-1601), Johannes KÉPLER (1571-1630) formule trois lois qui décrivent le mouvement des planètes autour du Soleil.

› Première loi de KÉPLER : loi des trajectoires [Doc. 6 et 7]

Dans un référentiel héliocentrique, la trajectoire du centre d'une planète est une ellipse dont le centre du Soleil est l'un des foyers.



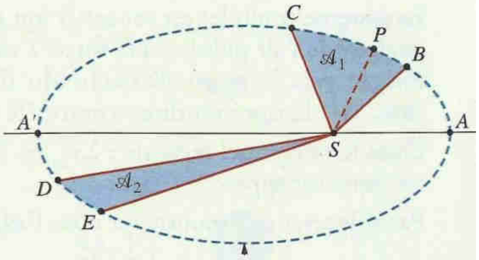
Doc. 6 *Un repère du référentiel héliocentrique a pour origine le centre du Soleil. Ses axes sont dirigés vers trois étoiles lointaines considérées comme fixes pendant la durée des observations.*
Le référentiel géocentrique est animé d'un mouvement de translation circulaire par rapport au référentiel héliocentrique.

Le cercle est une ellipse particulière : les foyers sont confondus en un point qui est le centre du cercle.

› Deuxième loi de KÉPLER : loi des aires

KÉPLER constate que les planètes ne tournent pas autour du Soleil avec une vitesse constante. Elles se déplacent plus rapidement lorsqu'elles sont plus proches du Soleil [Doc. 8].

Le segment de droite reliant le Soleil à la planète balaie des aires égales pendant des durées égales.



Doc. 8 *Pendant des durées égales, les aires balayées $\mathcal{A}_1$ et $\mathcal{A}_2$ sont égales : une planète ou une comète se déplace plus vite lorsqu'elle passe près du Soleil. Un mouvement elliptique n'est pas uniforme.*
Le grand axe de l'ellipse a pour valeur AA' = 2a.

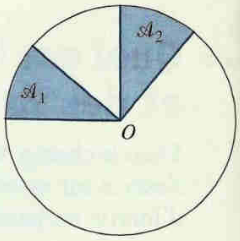
› Troisième loi de KÉPLER : loi des périodes

Pour toutes les planètes du système solaire, le rapport entre le carré de la période de révolution et le cube de la demi-longueur a du grand axe est le même :

$$\frac{T^2}{a^3} = \text{constante.}$$

Les lois de KÉPLER s'appliquent aux planètes dans le référentiel héliocentrique et aux satellites de la Terre dans le référentiel géocentrique (voir l'*Activité préparatoire B*, page 249).

Dans le référentiel héliocentrique, les centres de la plupart des planètes du système solaire ont une trajectoire circulaire. D'après la deuxième loi de KEPLER, leur mouvement est alors uniforme **[Doc. 9]**.



Doc. 9 *Pendant des durées égales, les aires balayées $\mathcal{A}_1$ et $\mathcal{A}_2$ sont égales. Si la trajectoire est circulaire, les arcs de cercle sont égaux : le mouvement est uniforme.*

2.2 Caractéristiques d'un mouvement circulaire uniforme

Étudions le mouvement ciculaire et uniforme du centre d'inertie d'un mobile afin d'en caractériser l'accélération.

Activité 2

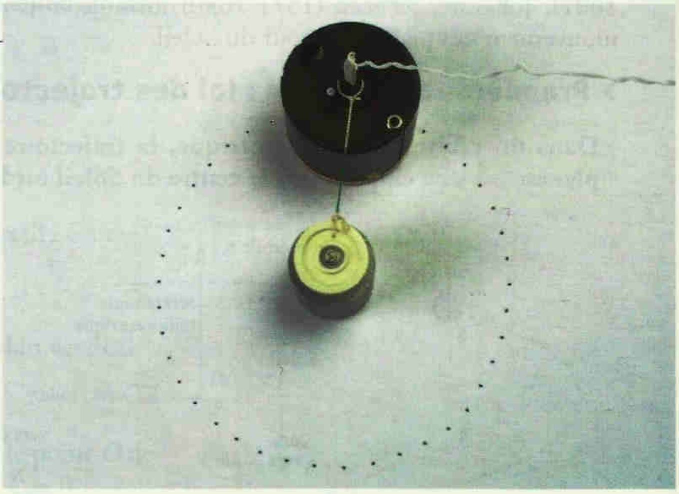
Quelles sont les caractéristiques d'un mouvement circulaire uniforme ?

- Lancer, sur une table horizontale **[Doc. 10]**, un mobile autoporteur relié à un point fixe par un fil inextensible.
- Enregistrer les positions successives du centre d'inertie G du mobile.

1. Construire le vecteur vitesse $\vec{\vartheta}_G$ pour différentes positions et déterminer sa valeur ϑ_G.

2. Construire le vecteur accélération $\vec{a}_G$ en différentes positions et déterminer sa valeur a_G.

3. Comparer a_G et $\frac{\vartheta_G^2}{R}$ où R est le rayon de la trajectoire.



Doc. 10 *Le centre C de la semelle du mobile et le centre d'inertie G sont situés sur la même verticale et ont le même mouvement.*

> Observation

Pour différentes positions du mobile, l'orientation du vecteur vitesse $\vec{\vartheta}_G$ change, mais sa valeur ϑ_G reste constante.

L'orientation du vecteur accélération $\vec{a}_G$ change tout en restant dirigée vers le centre O de la trajectoire circulaire. La valeur a_G de l'accélération est constante. Nous constatons que $a_G = \frac{\vartheta_G^2}{R}$.

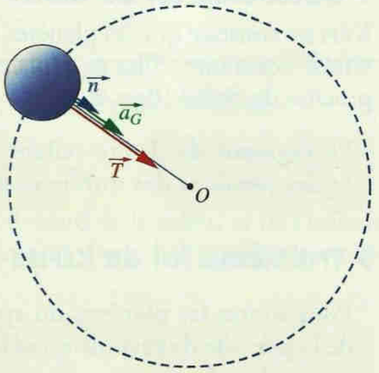
> Interprétation

Le système (mobile) est soumis à son poids $\vec{P}$ compensé par la réaction verticale $\vec{R}$ de l'air pulsé et à la force $\vec{T}$ exercée par le fil tendu. Cette force est dirigée vers le point d'attache du fil, centre de la trajectoire circulaire **[Doc. 11]** : la force est dite « centripète ».

Dans le référentiel terrestre : $\Sigma\vec{F}_{\text{ext}} = \vec{T} = m \cdot \vec{a}_G$. Le vecteur accélération $\vec{a}_G$ est donc centripète.

Par ailleurs, on démontre (et nous l'admettrons) que la valeur a_G de l'accélération est constante, égale à $\frac{\vartheta_G^2}{R}$.

Lorsque le centre d'inertie d'un solide est animé d'un mouvement circulaire uniforme, en tout point de la trajectoire : $\vec{a}_G = \frac{\vartheta_G^2}{R} \cdot \vec{n}$, avec $\vec{n}$ vecteur unitaire centripète.



Doc. 11 *Force et accélération centripète :* $\vec{a}_G = \frac{\vartheta_G^2}{R} \cdot \vec{n}$, *$\vec{n}$ est un vecteur unitaire centripète.*

Nous admettons que, réciproquement, un mouvement circulaire dont l'accélération centripète a une valeur constante a, est uniforme de vitesse ϑ telle que $a = \frac{\vartheta^2}{R}$.

2.3 Mouvement d'un satellite terrestre à orbite circulaire

Dans le **référentiel géocentrique**, étudions le mouvement, du centre d'inertie G d'un satellite de la Terre, animé d'un mouvement circulaire de rayon R (distance du satellite au centre de la Terre) **[Doc. 12]**. On montre et nous admettrons que le plan de la trajectoire circulaire contient le centre O de la Terre.

Doc. 12 *Un satellite de communication.*

> Expression de la vitesse

Le système (le satellite de masse m) est soumis à la force gravitationnelle centripète $\vec{F}$ exercée par la Terre de masse M_T **[Doc. 13]** :

$$\vec{F} = G \cdot \frac{m \cdot M_T}{R^2} \cdot \vec{n}.$$

Le référentiel géocentrique est galiléen, donc : $\Sigma\vec{F}_{ext} = \vec{F} = m \cdot \vec{a}_G$; d'où :

$$\vec{a}_G = G \cdot \frac{M_T}{R^2} \cdot \vec{n}.$$

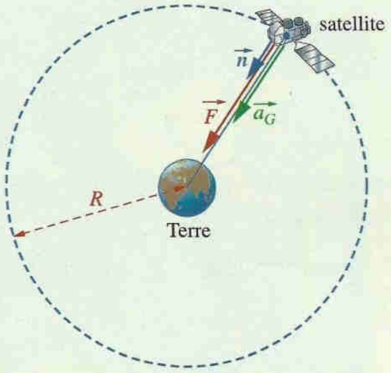
Le vecteur accélération est centripète et sa valeur constante : le mouvement circulaire est donc uniforme de vitesse ϑ_G telle que $a_G = \frac{\vartheta_G^2}{R}$.

Nous avons donc : $a_G = \frac{\vartheta_G^2}{R} = G \cdot \frac{M_T}{R^2}$.

Nous déduisons de cette égalité l'expression de la valeur de la vitesse :

$$\vartheta_G = \sqrt{\frac{G \cdot M_T}{R}} = \sqrt{\frac{G \cdot M_T}{R_T + h}} \quad (1).$$

où R_T est le rayon terrestre et h l'altitude du satellite.



Doc. 13 *La Terre exerce sur le satellite la force de gravitation $\vec{F}$.*

Dans le référentiel géocentrique, le mouvement du centre d'inertie d'un satellite en orbite circulaire est uniforme.
Sa vitesse n'est fonction que de son altitude. Elle diminue lorsque l'altitude augmente. Elle est indépendante de sa masse.

Pour une mise en orbite circulaire d'un satellite, sa vitesse doit correspondre à l'altitude donnée par la relation (1) et son vecteur vitesse doit être perpendiculaire à la direction de la force gravitationnelle **[Doc. 14]**.

> Expression de la période

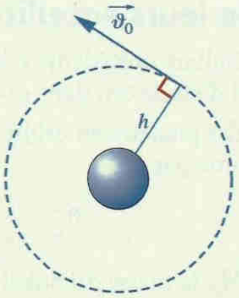
La durée T pour effectuer un tour, ou période de révolution, est égale à la longueur de la circonférence divisée par la valeur de la vitesse :

$$T = \frac{2\pi \cdot R}{\vartheta_G} = 2\pi\sqrt{\frac{R^3}{G \cdot M_T}} \quad \text{avec } R = R_T + h.$$

La période d'un satellite augmente avec son altitude.

En élevant cette expression au carré, on retrouve la troisième loi de KÉPLER :

$$\frac{T^2}{R^3} = \frac{4\pi^2}{G \cdot M_T} = \text{constante.}$$



Doc. 14 *Pour une satellisation circulaire à une altitude h donnée, la vitesse de lancement $\vec{\vartheta}_0$ est imposée.*

Exercice d'entraînement 2

Calculer la vitesse et la période de révolution de la station orbitale internationale ISS de masse 455 tonnes évoluant sur une orbite circulaire inclinée de 51,6° par rapport à l'équateur, à une altitude de 400 km.

Données :

$R_T = 6380$ km ; $M_T = 5{,}98 \times 10^{24}$ kg ; $G = 6{,}67 \times 10^{-11}$ SI.

Dans le référentiel géocentrique : $\vartheta = \sqrt{\dfrac{G \,.\, M_T}{R_T + h}}$.

Numériquement : $\vartheta = 7\,670 \text{ m} \,.\, \text{s}^{-1} = 27\,600 \text{ km} \,.\, \text{h}^{-1}$.

$T = 2\pi\sqrt{\dfrac{R^3}{G \,.\, M_T}}$ avec $R = R_T + h$.

Numériquement : $T = 5\,554$ s = 1 h 33 min.

> Les satellites géostationnaires

Considérons un satellite qui gravite, dans le référentiel géocentrique, sur une orbite circulaire, dans le plan de l'équateur terrestre et dans le même sens de rotation que la Terre autour de son axe **[Doc. 15]**.

Ce satellite est immobile par rapport à la Terre si sa période de révolution est égale à la période de rotation de la Terre autour de son axe.

Dans ce cas, il reste continuellement sur la verticale du même lieu de l'équateur (sur le rayon passant par ce lieu) : il est **géostationnaire**.

Calculons son altitude.

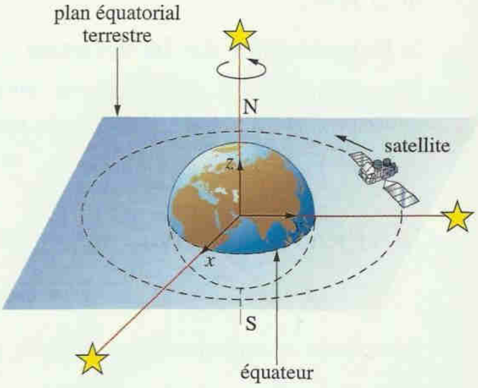
La période est telle que :

$$T = 2\pi\sqrt{\frac{R^3}{G \,.\, M_T}} \;;\ \text{soit } T^2 = 4\pi^2\,\frac{R^3}{G \,.\, M_T}.$$

La période T d'un satellite géostationnaire est égale à un jour sidéral, soit 86 164 s.

On obtient : $R = \sqrt[3]{\dfrac{T^2 \,.\, G \,.\, M_T}{4\pi^2}} = 42\,000$ km ;

Or $R = R_T + h$; d'où : $h = 35\,600$ km.



Doc. 15 *Un satellite géostationnaire évolue, dans un repère géocentrique, sur une trajectoire circulaire dans le plan équatorial de la Terre.*

Dans le référentiel terrestre, les satellites géostationnaires évoluent sur une trajectoire circulaire, située dans le plan de l'équateur, à une altitude voisine de 36 000 km. Ils tournent dans le même sens que la Terre.
Ils ont une période de révolution d'un jour sidéral, soit 86 164 s.

Le jour sidéral est égal à la période de rotation de la Terre autour de l'axe des pôles, dans le référentiel géocentrique.

2.4 Mouvement des planètes et de leurs satellites

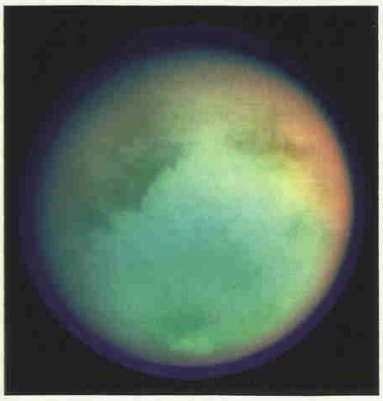
Les résultats précédents s'étendent aux planètes du système solaire ; le référentiel d'étude est, dans ce cas, le **référentiel héliocentrique**.

Pour des planètes en orbite circulaire autour du Soleil, la valeur de la vitesse s'exprime par :

$$\vartheta_G = \sqrt{\frac{G \,.\, M_S}{R}} \quad \text{et} \quad \frac{T^2}{R^3} = \frac{4\pi^2}{G \,.\, M_S},$$

avec M_S, la masse du Soleil et R la distance planète-Soleil.

Ces résultats sont valables pour l'étude des satellites naturels des autres planètes du système solaire **[Doc. 16]** ; c'est la masse M_P de la planète qui intervient alors.



Doc. 16 *Titan est le plus gros satellite de Saturne.*

Exercice d'entraînement 3

Quelle est la masse M_J de Jupiter sachant que l'un de ses satellites, Io, a une orbite circulaire de rayon $R = 421\,600$ km et une période de révolution $T = 152\,424$ s ?

Donnée : $G = 6{,}67 \times 10^{-11}$ SI.

D'après la relation $\frac{T^2}{R^3} = \frac{4\pi^2}{G \cdot M_J}$, on déduit :

$$M_J = \frac{4\pi^2 \cdot R^3}{G \cdot T^2}.$$

Numériquement : $M_J = 1{,}9 \times 10^{27}$ kg.

> Pour s'entraîner : Ex. 10 et 11

3. Comment expliquer l'impesanteur ?

3.1 Notion d'impesanteur

Un objet ou une personne en état d'impesanteur paraissent ne plus être soumis aux effets de la pesanteur.

Imaginons une personne de masse m, debout dans un ascenseur animé, par rapport au sol, d'un mouvement d'accélération $\vec{a}$. La personne a aussi cette accélération $\vec{a}$ par rapport au sol. Elle est soumise à son poids $\vec{P}$ et à la réaction $\vec{R}$ du plancher.

D'après la deuxième loi de Newton, $\vec{P} + \vec{R} = m \cdot \vec{a}$.

La personne ressent la force de contact $\vec{R}$ exercée par le plancher sur ses pieds.

Supposons que la cage d'ascenseur tombe en chute libre. Dans ce cas, l'accélération de la cage de l'ascenseur et l'accélération de la personne sont égales à $\vec{g}$: cage et personne ont le même mouvement de chute libre.

On a donc $\vec{P} + \vec{R} = m \cdot \vec{g}$; comme $\vec{P} = m \cdot \vec{g}$, on en déduit $\vec{R} = \vec{0}$. La personne n'est plus en appui sur le plancher de la cage d'ascenseur ; elle peut se détacher du plancher et « flotter » dans l'espace de la cabine, son stylo « flotte » à ses côtés… Tout se passe comme si la personne ne ressentait plus l'effet de la pesanteur qui la maintient ordinairement contre le plancher. Elle se trouve en impesanteur.

Doc. 17 *L'astronaute Philippe Perrin, lors de la mission STS-111, dans la station spatiale internationale.*

3.2 Impesanteur dans le cas d'un satellite en mouvement circulaire uniforme

L'impesanteur se produit dans les véhicules spatiaux satellisés autour de la Terre **[Doc. 17]**. Le centre d'inertie du véhicule spatial et le centre d'inertie du cosmonaute ont la même accélération :

$$\vec{a} = G \cdot \frac{M_T}{R^2} \cdot \vec{n}.$$

Le cosmonaute ne ressent plus la pesanteur, car il a le même mouvement que sa cabine. Il semble « flotter ».

> Pour s'entraîner : Ex. 12

Exercices du chapitre Physique 11 : Mouvements plans

Applications directes

Caractériser le mouvement d'un projectile dans le champ de pesanteur uniforme

(§ 1 du cours)

1. Connaître l'évolution de la vitesse et de l'accélération d'un projectile

Un solide est lancé vers le haut dans une direction faisant un angle de 45° avec la verticale. Les frottements dus à l'air sont négligeables. Sélectionner parmi les affirmations suivantes celles qui sont inexactes et les rectifier.

1. Le centre d'inertie G du solide repasse par sa position initiale.

2. Le vecteur vitesse de G change d'orientation.

3. Le vecteur accélération de G change d'orientation au cours du mouvement.

4. Le vecteur accélération est égal au vecteur accélération de la pesanteur.

5. L'accélération s'annule au sommet de la trajectoire.

6. La vitesse s'annule au sommet de la trajectoire.

3. Rechercher les caractéristiques d'un mouvement à partir de ses équations horaires

Un élève étudie le mouvement du centre d'inertie G dans le champ de pesanteur uniforme.

Il a établi les équations horaires suivantes :

$$\overrightarrow{OG}\begin{cases} x = \vartheta_0 \cdot \cos\alpha \cdot t \\ y = 0 \\ z = -\dfrac{1}{2} g \cdot t^2 + \vartheta_0 \cdot \sin\alpha \cdot t \end{cases}$$

1. a. Préciser les axes choisis, leur orientation ainsi que les conditions initiales.

b. Le mouvement est-il plan ? Justifier.

c. Sur quel axe le mouvement de la projection de G est-il uniforme ?

2. a. Quelle est l'équation de la trajectoire de G ?

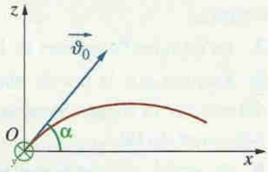
b. Quelle est la distance maximale atteinte par le projectile ?

3. a. Exprimer en fonction du temps, les coordonnées du vecteur vitesse.

b. À quelle date le vecteur vitesse est-il horizontal ?

c. Exprimer l'altitude maximale atteinte par G.

4. Caractériser le mouvement du centre d'inertie d'un projectile



On lance un objet de masse m dans le champ de pesanteur avec une vitesse initiale $\vec{\vartheta}_0$ faisant un angle α avec l'horizontale (voir le schéma ci-contre). On étudie le mouvement de son centre d'inertie G dans un repère $(O ; \vec{i}, \vec{j}, \vec{k})$. Le vecteur $\vec{\vartheta}_0$ est dans le plan $(O ; \vec{i}, \vec{k})$ et à la date $t = 0$, le centre d'inertie G de l'objet est en O.

1. Indiquer les coordonnées de $\vec{\vartheta}_0$ et de $\overrightarrow{OG_0}$ dans le repère $(O ; \vec{i}, \vec{j}, \vec{k})$.

2. À l'aide de la deuxième loi de Newton, établir les équations horaires du mouvement de G.

3. Montrer que le mouvement est plan.

4. Établir l'équation de la trajectoire de G.

6. Choisir un repère adapté

La « Grosse Bertha », utilisée par les artilleurs allemands en 1918 pour bombarder Paris, avait une portée maximale de 120 km.

1. Établir les équations horaires du mouvement du centre d'inertie G d'un obus en précisant le repère choisi. Préciser l'hypothèse simplificatrice.

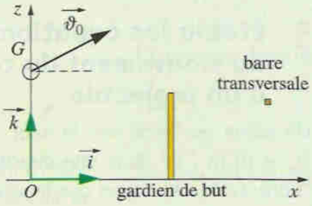
2. En déduire l'équation de la trajectoire de G dans ce repère.

3. Sachant que la portée est maximale pour un angle de tir de 45°, déterminer la vitesse théorique de sortie de l'obus de masse 104 kg à la sortie du fût.

4. En réalité, cette vitesse était de 1 600 m . s^{-1}. Interpréter ce résultat.

7. Exploiter une équation de trajectoire

Lors d'une contre-attaque au cours d'un match de handball, un attaquant se trouve seul devant le gardien de but adverse. Il tire en extension. Le ballon de diamètre 19 cm quitte sa main avec une vitesse $\vartheta_0 = 7$ m . s^{-1} faisant un angle de 60° avec l'horizontale, à une hauteur de 2,80 m et une distance de 5 m des buts. L'objectif du joueur est de lober le gardien situé deux mètres devant ses buts dont les bras levés et tendus représentent un obstacle d'une hauteur de 2,40 m. La barre transversale des buts est à une hauteur de 2,0 m par rapport au sol (voir le schéma ci-contre).



Dans tout l'exercice, on néglige l'action de l'air sur le ballon.

Donnée : $g = 9{,}8$ m.s^{-2}.

1. Donner les coordonnées du vecteur vitesse $\vec{\vartheta}_0$ et celle du vecteur position $\overrightarrow{OG_0}$ du centre d'inertie du ballon à la date $t = 0$ s dans le repère $(O ; \vec{i}, \vec{k})$.

2. À l'aide de la deuxième loi de Newton, donner les coordonnées du vecteur accélération $\vec{a}_G$ du centre d'inertie du ballon.

3. Exprimer les coordonnées du vecteur vitesse $\vec{\vartheta}_G$.

4. Écrire les équations horaires paramétriques du centre d'inertie G du ballon.

5. En déduire l'équation de sa trajectoire.

6. Quelle est l'ordonnée du centre d'inertie du ballon de handball lorsqu'il est au niveau du gardien ? Ce dernier est-il lobé ?

7. Le but est-il marqué ?

Étudier le mouvement des satellites et des planètes

(§ 2 du cours)

9. Connaître certaines caractéristiques du mouvement des satellites

Voici sept affirmations :

Pour des satellites en orbite circulaire :

a. La vitesse a une valeur constante.

b. La vitesse est indépendante de la masse du satellite.

c. La période est indépendante de la masse du satellite.

d. La vitesse augmente lorsque l'altitude est plus importante.

Pour des satellites géostationnaires :

e. La trajectoire est obligatoirement dans le plan équatorial.

f. L'altitude est la même pour tous ces satellites.

g. Ils sont fixes dans le référentiel géocentrique.

Parmi les propositions suivantes, lesquelles sont vraies ?

Proposition 1 : les trois premières affirmations sont vraies.

Proposition 2 : les affirmations **d.** et **g.** sont fausses.

Proposition 3 : seules sont fausses les affirmations **d.** et **g.**

Proposition 4 : les affirmations **a.**, **b.**, **e.**, **f.** et **g.** sont vraies.

10. Calculer la vitesse et la période d'un satellite

Le télescope spatial Hubble a été mis sur une orbite circulaire autour du centre T de la Terre. Il évolue à une altitude $h = 600$ km. Sa masse est $m = 11 \times 10^3$ kg.

Ce télescope, noté H, est considéré comme un objet ponctuel. Les images converties en signaux électriques sont acheminées vers la Terre par l'intermédiaire de satellites géostationnaires.

1. a. Donner l'expression littérale de la valeur de la force de gravitation que subit le télescope.

b. Calculer la valeur de cette force.

2. Le mouvement du télescope est étudié dans le référentiel géocentrique.

a. Montrer que le mouvement circulaire est uniforme.

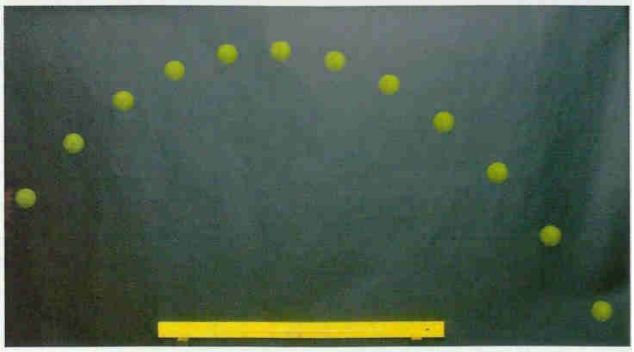
b. Établir l'expression littérale de sa vitesse, puis la calculer.

c. Déterminer sa période de révolution.

Données :
$G = 6{,}67 \times 10^{-11}\ \mathrm{m^3 . kg^{-1} . s^{-2}}$; $R_T = 6\,380$ km ; $M_T = 5{,}98 \times 10^{24}$ kg.

Utilisation des acquis

14. Utiliser une chronophotographie



On a réalisé, ci-dessus, la chronophotographie du mouvement d'une balle dans le champ de pesanteur. L'intervalle de temps entre deux positions consécutives de la balle est de 67 ms. On choisit comme origine des temps $t_0 = 0$, la date à laquelle la balle se trouve sur la position la plus à gauche. La règle mesure 1,0 m.

La vitesse, à la date $t_0 = 0$ s, a pour valeur $\vartheta_0 = 4{,}3\ \mathrm{m . s^{-1}}$ et fait un angle de 50° par rapport à l'horizontale.

1. À l'aide de quelques hypothèses et de la deuxième loi de Newton, donner les caractéristiques du vecteur accélération $\vec{a}$.

2. En déduire les équations horaires paramétriques du mouvement.

3. a. Quelles sont les coordonnées du vecteur vitesse $\vec{\vartheta}$ du centre d'inertie de la balle à la date t_7 ?

b. En déduire la valeur de la vitesse à cette date.

c. À l'aide de la chronophotographie, retrouver cette valeur.

4. a. Quelle est la particularité du vecteur vitesse $\vec{\vartheta}$ lorsque la balle est au sommet de sa trajectoire ?

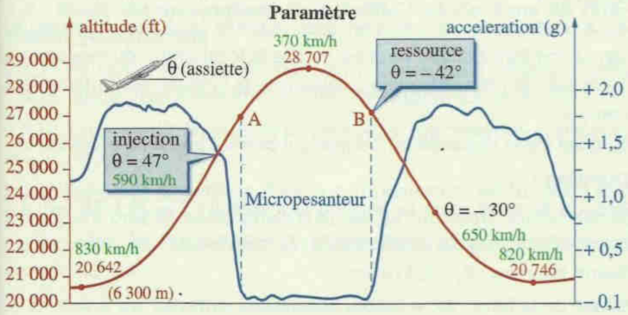
b. À quelle date la balle est-elle au sommet de la trajectoire ? Le vérifie-t-on sur le document ci-dessus ?

Donnée : $g = 10\ \mathrm{m . s^{-2}}$.

17. L'Airbus A300 zéro G

Tout objet situé dans le champ de pesanteur est soumis à une force dirigée vers le centre de la Terre.

Dans des conditions particulières, on peut faire disparaître les effets de cette pesanteur : c'est le cas pour des spationautes dans une station orbitale. On se trouve également dans ces conditions d'impesanteur lors de vols paraboliques. On se propose d'étudier le mouvement de l'Airbus A300 « zéro G » lors d'une parabole (voir le schéma ci-dessous).



Lors de la première phase de vol, l'avion évolue à l'horizontale. Le pilote prépare sa parabole en augmentant progressivement sa vitesse jusqu'à environ 830 km/h, vitesse maximale autorisée pour ce type d'appareil. Puis il cabre progressivement l'appareil pour atteindre un angle de 47°. Il s'instaure, pendant cette manœuvre, une forte pesanteur appelée *hyperpesanteur* : les passagers pèsent 1,8 fois leur poids sur Terre.

À l'injection, alors que l'avion est en pleine ascension, le mécanicien réduit significativement le régime des moteurs. L'appareil tel un projectile commence à décrire alors une parabole. Au début de cette phase (point *A* du document ci-dessus), sa vitesse est de 525 km/h, l'appareil est incliné de 45° par rapport à l'horizontale, et ses passagers ainsi que sa cargaison sont dans des conditions proches de l'impesanteur.

20,5 s plus tard, le retour à la pesanteur est rapide. Lorsque l'avion atteint une inclinaison de 42° vers le bas (point *B*), le mécanicien augmente cette fois le régime des moteurs pour redonner de la vitesse à l'appareil et permettre au pilote de le redresser progressivement. Les passagers pèsent une nouvelle fois 1,8 fois leur poids, en descente cette fois, avant un retour à l'horizontale et l'attente d'une nouvelle parabole 2 minutes plus tard.

Ces manœuvres sont répétées 30 fois lors de chaque vol.

D'après le site http://www.lmpi.tk/ (Tout sur l'Airbus – Le fonctionnement).

1. Dans un repère $(O ; \vec{i}, \vec{k})$ lié à la terre, l'origine *O* est placée au niveau du sol à la verticale du point *A*, centre d'inertie de l'avion lorsqu'il commence sa parabole. On prendra comme origine des dates $t = 0$ s lorsque l'avion est en *A*.

Indiquer les coordonnées du vecteur position $\overrightarrow{OG_0}$ à $t = 0$ s et du vecteur vitesse $\vec{\vartheta}_0$.

2. Établir les équations horaires paramétriques du centre d'inertie *G* de l'avion lors de sa trajectoire parabolique du point *A* au point *B* correspondant à une chute libre.

3. a. Quelle est la particularité du vecteur vitesse $\vec{\vartheta}$ du centre d'inertie *G* de l'avion lorsqu'il passe par le sommet de sa trajectoire ?

b. En déduire la date à laquelle il atteint le sommet de la trajectoire.

c. Quelle est alors son altitude ? Cela confirme-t-il la valeur indiquée sur le schéma ?

4. a. Établir l'équation de la trajectoire du centre d'inertie *G*.

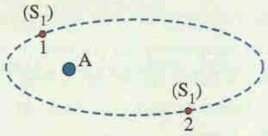
b. Justifier le terme de « trajectoire parabolique » dans l'énoncé.

5. Quelle est l'altitude de l'avion au bout de 20,5 s ?

6. Montrer que l'avion est bien incliné vers le bas d'un angle de 42°.

Données : $g = 9{,}8\ \mathrm{m . s^{-2}}$; 1 ft (pied) = 0,3048 m ; l'avion se trouve au point *A* d'altitude 27 000 pieds à la date 11 h 07 min 26 s et au point *B* à la date 11 h 07 min 46,5 s.

18. Lois de Kepler



On suppose un satellite S_1 en orbite elliptique autour d'un astre A.

1. a. Rappeler la première loi de Kepler.

b. Que représente A pour l'ellipse ?

2. a. Rappeler la deuxième loi de Kepler.

b. L'illustrer par un schéma.

c. Comparer les vitesses de S_1 aux positions 1 et 2.

d. Quelle est la conséquence de la deuxième loi de Kepler lorsque la trajectoire du satellite est circulaire ?

3. a. Rappeler la troisième loi de Kepler.

b. Soit un satellite S_2 de l'astre A, plus éloigné de A que S_1, ayant une trajectoire elliptique. Comparer T_1 et T_2 les périodes de révolution respectivement de S_1 et de S_2.

19. Un satellite de Pluton

Pluton, planète la plus éloignée du Soleil, a un satellite nommé Charon. Ce satellite découvert en 1978, a pour masse $M_C = 1{,}8 \times 10^{21}$ kg et se situe à une distance $d = 1{,}9 \times 10^4$ km de Pluton.

Sa trajectoire autour de Pluton est circulaire, sa période de révolution est $T = 6{,}4$ jours et sa vitesse orbitale $\vartheta = 0{,}2\ \mathrm{km . s^{-1}}$.

On se propose de retrouver ces deux dernières données.

1. Dans quel référentiel étudie-t-on le mouvement de Charon autour de Pluton ?

2. À l'aide de la deuxième loi de Newton, donner les caractéristiques du vecteur accélération $\vec{a}$ du centre d'inertie *G* de Charon.

3. En déduire l'expression de la vitesse ϑ de Charon en fonction de la masse de Pluton et de la distance *d*.

Calculer sa valeur. Confirme-t-elle celle annoncée dans le texte ?

4. Exprimer la période de révolution *T* en fonction de *d* et de ϑ.

5. Retrouver la troisième loi de Kepler. En déduire la valeur de *T*. Est-elle conforme à celle donnée dans le texte ?

Données : masse de Pluton $M_P = 1{,}3 \times 10^{22}$ kg. $G = 6{,}67 \times 10^{-11}$ SI.

Physique 13 : Le dispositif solide-ressort

Activités préparatoires

A. La suspension d'une moto

La suspension d'une moto a pour but d'assurer une liaison des roues au sol en toutes circonstances et ce quels que soient l'état de la route, la vitesse, l'inclinaison de la moto et la puissance du freinage.
En absorbant les chocs dus à l'état de la route, la suspension permet d'augmenter la longévité du moteur et du cadre ; elle assure en plus un certain confort au pilote et au passager de la moto.
Elle est constituée d'un ressort et d'un amortisseur.
Lors du passage sur une bosse, le ressort se comprime afin d'absorber le choc, puis il revient à sa longueur initiale.
Sans l'amortisseur, le retour du ressort à sa longueur initiale s'accompagnerait d'oscillations dangereuses pour la tenue de route. L'amortisseur permet de supprimer ces oscillations.

Adapté d'un texte du site : http://mecamotors.free.fr/

1. *Quel est le rôle de la suspension d'une moto ?*
2. *Quelle est la fonction de l'amortisseur ?*
3. *Pourquoi faut-il faire contrôler régulièrement la suspension d'une moto ou d'une automobile ?*

> *Voir § 1 et 4 du cours, p. 292 et 296, et exercice 21, p. 309*

B. Le jeu de flipper

Pour lancer la bille, le joueur doit comprimer le ressort qui va la propulser lors de la détente. Le joueur ressent nettement que la force qu'il doit exercer sur le ressort est d'autant plus grande que la compression est plus importante.
Après chaque lancer, le ressort retrouve sa longueur naturelle.

1. *Qu'est-ce que la longueur naturelle d'un ressort ?*
2. *Lors de la compression du ressort, la force exercée par le joueur est-elle constante ?*

> *Voir § 2 du cours, p. 294, et exercice 5, p. 305*

Quel est le mouvement d'un solide accroché à un ressort ?

Physique 13 : Le dispositif solide-ressort

1. Quelles sont les caractéristiques du mouvement d'un solide accroché à un ressort ?

Lorsque les amortisseurs d'un véhicule sont usés, le véhicule peut être soumis à des oscillations dues au ressort de la suspension (voir l'*activité préparatoire A*, page 291). Étudions le mouvement d'un solide accroché à un ressort et pouvant coulisser sur un axe horizontal.

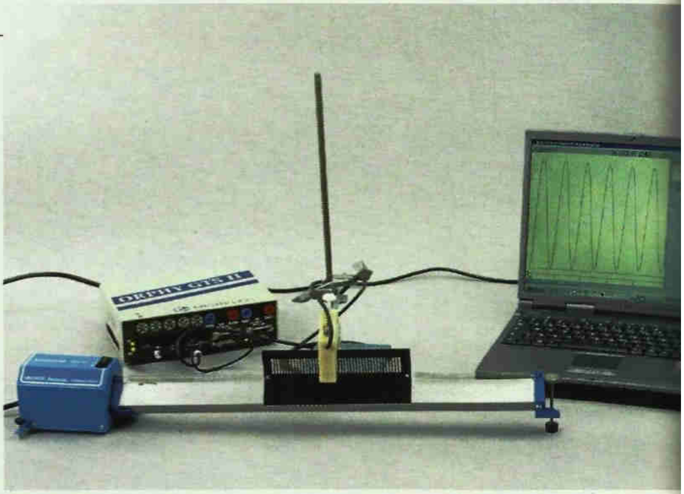
1.1 Étude d'un oscillateur faiblement amorti

Activité 1

Quel est le mouvement d'un solide accroché à un ressort ?

- Réaliser le montage du ***document 1***. Le solide lié à deux ressorts peut glisser sur un rail à coussin d'air horizontal. On montre que l'ensemble des deux ressorts est équivalent à un ressort unique (voir l'exercice 9, page 306). Un dispositif d'acquisition permet d'étudier le mouvement du solide.
- Écarter le solide de sa position d'équilibre, le relâcher et lancer l'acquisition.
- Obtenir la représentation graphique de la position du centre d'inertie du solide en fonction du temps.
- Reprendre l'expérience en modifiant la masse *m* du solide (avec les mêmes ressorts), puis en changeant les ressorts (avec la même masse *m*).

1. *Quelle est la nature du mouvement du solide de masse m ?*
2. *Quelle est l'influence de la masse m du solide sur le mouvement observé ?*
3. *Observe-t-on le même mouvement avec d'autres ressorts ?*



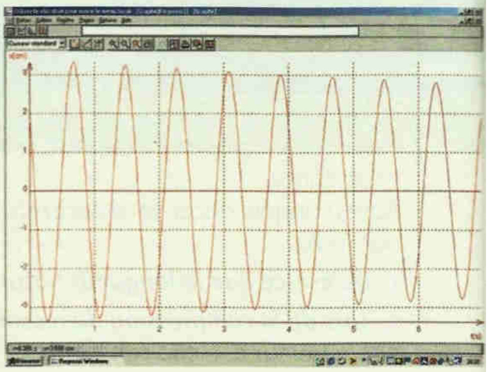
Doc. 1 *Le solide, attaché à l'extrémité libre du ressort, effectue des oscillations.*

> Observation

Les oscillations sont périodiques et très peu amorties [**Doc. 2**].

La période des oscillations augmente avec la masse *m* du solide et elle dépend des ressorts utilisés.

Un solide relié à un ressort dont l'une des extrémités est fixe constitue un oscillateur élastique en translation.



Doc. 2 *Évolution, en fonction du temps, de la position du centre d'inertie du solide.*

1.2 Étude de l'amortissement des oscillations

Activité 2

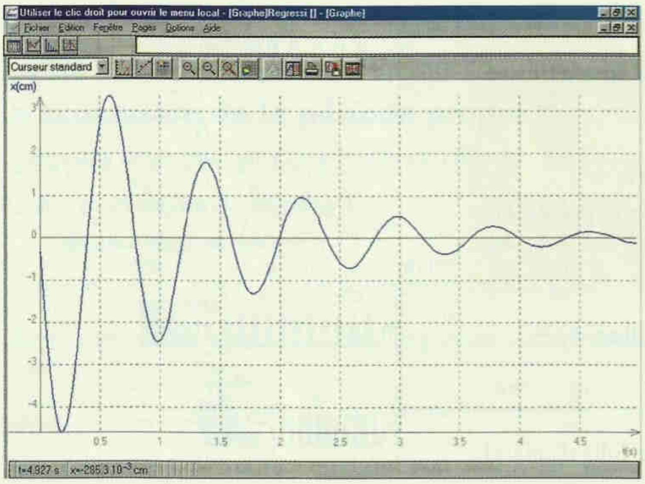
Quelle est l'influence de l'amortissement ?

- Reprendre le dispositif expérimental de l'*activité* 1.
- Fixer une palette sur le solide, perpendiculairement à la direction du déplacement, pour augmenter les frottements de l'air.

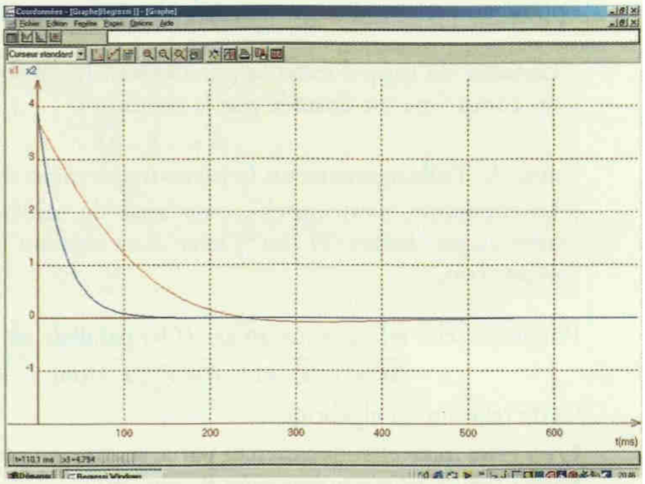
Quelle est l'influence d'une augmentation des frottements sur le mouvement du solide ?

> Observation

- Si l'on accroît légèrement les frottements à l'aide d'une palette fixée sur le mobile, on observe un mouvement **pseudo-périodique** *[**Doc. 3**]*.



Doc. 3 *Oscillations pseudo-périodiques du solide.*



Doc. 4 *Mouvements apériodiques. La courbe bleue correspond au régime critique : le retour à la position d'équilibre est le plus rapide.*

- Pour des frottements importants, le mouvement cesse d'être oscillatoire : il est alors **apériodique** *[**Doc. 4**]*.
- Pour une valeur particulière de la force de frottement, l'oscillateur retourne à sa position de repos, sans osciller, au cours d'une durée minimale *[**Doc. 4**]* : **l'amortissement est critique**. Cette situation est recherchée dans le cas des suspensions d'automobile.

> *Pour s'entraîner : Ex. 2 et 3*

2. Quelles sont les caractéristiques de la force de rappel exercée par un ressort ?

La force $\vec{F}$ exercée par le ressort sur le solide agit de manière à le ramener vers sa position de repos lorsqu'il s'en écarte : **$\vec{F}$ est une force de rappel.**

Quelle est la relation entre cette force et l'allongement du ressort ?

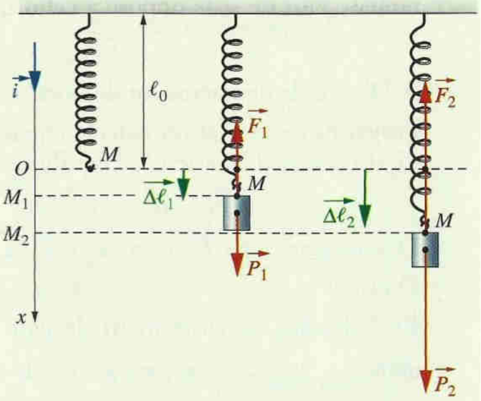
Suspendons des solides de masses différentes à l'extrémité mobile M d'un ressort *[**Doc. 5**]*. Le solide est soumis à son poids $\vec{P}$ et à l'action $\vec{F}$ exercée par l'extrémité M du ressort. À l'équilibre :

$$\vec{F} + \vec{P} = \vec{0}, \text{ soit } F = P = m \cdot g.$$

Sur un axe (Ox) vertical descendant, notons O l'abscisse de M lorsque le ressort a sa longueur naturelle ℓ_0, puis M_1, M_2, les abscisses de M lorsque des masses m_1 et m_2 sont accrochées *[**Doc. 5**]*. Si nous notons ℓ_1 et ℓ_2 les longueurs correspondantes du ressort :

$$\overrightarrow{OM_1} = (\ell_1 - \ell_0) \cdot \vec{i} = \Delta\ell_1 \cdot \vec{i} = \Delta\vec{\ell}_1 ;$$
$$\overrightarrow{OM_2} = (\ell_2 - \ell_0) \cdot \vec{i} = \Delta\ell_2 \cdot \vec{i} = \Delta\vec{\ell}_2 .$$

$\Delta\vec{\ell}_1$ et $\Delta\vec{\ell}_2$ représentent les vecteurs allongements respectifs du ressort correspondant aux forces $\vec{F}_1$ et $\vec{F}_2$.



Doc. 5 *Allongement d'un ressort. Ces schémas correspondent à des états d'équilibre. Pour $m_2 = 2\,m_1$, on a : $\Delta\ell_2 = 2\Delta\ell_1$.*

3.2 Les solutions de l'équation différentielle

Montrons qu'une fonction périodique de la forme :

$$x = x_m \cdot \cos\left(\frac{2\pi}{T_0} \cdot t + \phi_0\right), \text{ où } x_m,\ T_0 \text{ et } \phi_0 \text{ sont des constantes,}$$

est une solution de l'équation différentielle du mouvement.

> Expression de la période propre T_0

Dérivons deux fois par rapport à la variable t :

$$\dot{x} = -x_m \cdot \frac{2\pi}{T_0} \cdot \sin\left(\frac{2\pi}{T_0} \cdot t + \phi_0\right)$$

$$\ddot{x} = -x_m \cdot \frac{4\pi^2}{T_0^2} \cdot \cos\left(\frac{2\pi}{T_0} \cdot t + \phi_0\right) = -\frac{4\pi^2}{T_0^2} \cdot x.$$

Reportons cette expression dans l'équation différentielle : $\ddot{x} + \frac{k}{m} \cdot x = 0$, soit :

$$-\frac{4\pi^2}{T_0^2} \cdot x + \frac{k}{m} \cdot x = 0 \text{ ou } \left(-\frac{4\pi^2}{T_0^2} + \frac{k}{m}\right) \cdot x = 0.$$

Cette équation est vérifiée quel que soit x, si :

$$\frac{k}{m} = \frac{4\pi^2}{T_0^2}, \text{ soit } T_0 = 2\pi\sqrt{\frac{m}{k}}.$$

- **La fonction $x = x_m \cdot \cos\left(\frac{2\pi}{T_0} \cdot t + \phi_0\right)$ est solution de l'équation différentielle du mouvement.**
- **La période propre des oscillations du solide d'un dispositif solide-ressort est :**

$$T_0 = 2\pi\sqrt{\frac{m}{k}}.$$

Vérifions l'homogénéité de cette expression : $T_0 = 2\pi\sqrt{\frac{m}{k}}$.

k s'exprime en N . m^{-1} , équivalent à (kg . m . s^{-2}) . m^{-1}, soit kg . s^{-2}.

$\frac{m}{k}$ s'exprime donc en kg . (kg . s^{-2})$^{-1}$, soit en kg . kg^{-1} . s^2, c'est-à-dire en s^2.

Comme 2π n'a pas d'unité, $2\pi\sqrt{\frac{m}{k}}$ est bien homogène à un temps.

$2\pi\sqrt{\frac{m}{k}}$ s'exprime donc en s, comme T_0.

> Détermination des constantes d'intégration

x_m est **l'amplitude du mouvement** ($x_m > 0$), $\left(\frac{2\pi}{T_0} \cdot t + \phi_0\right)$ est **la phase du mouvement** et ϕ_0 est la **phase à l'origine des dates** ($t = 0$).

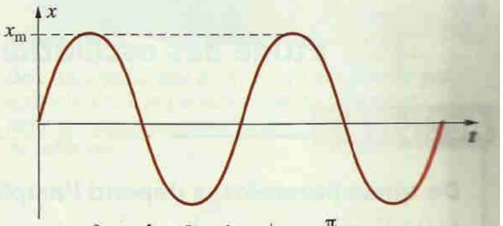
Les valeurs des constantes d'intégration, x_m et ϕ_0, ne dépendent que des conditions initiales (position et vitesse initiales) **[Doc. 8]**.

Ainsi, avec $x = x_m \cdot \cos\left(\frac{2\pi}{T_0} \cdot t + \phi_0\right)$ et $\dot{x} = -\frac{2\pi}{T_0} \cdot x_m \cdot \sin\left(\frac{2\pi}{T_0} \cdot t + \phi_0\right)$,

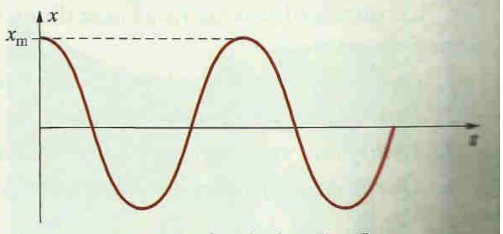
on a, à la date $t = 0$, $x_0 = x_m \cdot \cos\phi_0$ et $\dot{x}_0 = -\frac{2\pi}{T_0} \cdot x_m \cdot \sin\phi_0$.

Si à $t = 0$, $x_0 = 0$, alors $\cos\phi_0 = 0$ et $\phi_0 = +\frac{\pi}{2}$ ou $-\frac{\pi}{2}$.

On en déduit $\sin\phi_0 = +1$ ou -1. On lève cette indétermination en connaissant le signe de la vitesse initiale $\dot{x}_0$.



$x_0 = 0$ et $\dot{x}_0 > 0$; alors $\phi_0 = -\frac{\pi}{2}$
$x = x_m \cdot \cos\left(\frac{2\pi}{T_0} \cdot t - \frac{\pi}{2}\right)$



$x_0 = x_m$ et $\dot{x}_0 = 0$ alors $\phi_0 = 0$
$x = x_m \cdot \cos\left(\frac{2\pi}{T_0} \cdot t\right)$

Doc. 8 *Représentations de l'élongation en fonction du temps pour des conditions initiales différentes.*

4. Comment mettre un pendule en oscillations forcées ?

Dans l'*activité préparatoire B*, page 275, si le personnage pousse périodiquement selon la période de la balançoire, l'amplitude des oscillations augmente.

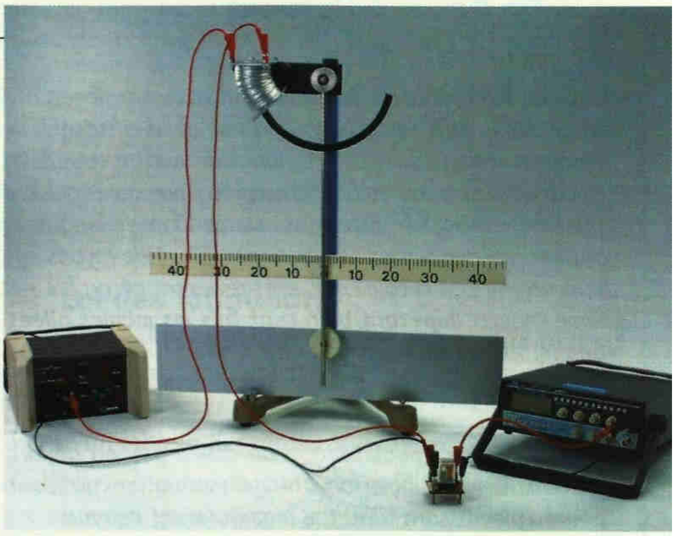
Activité 3

Quel est le comportement d'un pendule asservi, selon la fréquence qui lui est imposée ?

Le dispositif d'étude comporte un pendule constitué d'un disque pesant fixé à une tige.
À la partie supérieure de la tige est soudé un arc en fer pouvant pénétrer dans une bobine **[Doc. 10]**.
Cette bobine est alimentée par un générateur qui délivre des impulsions de courant, de courte durée et de période T_E.
À chaque impulsion, l'arc en fer subit une force magnétique attractive de la part de la bobine.

- Déterminer la période propre T_0 des oscillations en l'absence de courant dans la bobine.
- Faire varier la période de l'excitateur, T_E, de $\frac{T_0}{2}$ à $2T_0$.
- Accroître l'amortissement du pendule à l'aide du dispositif de freinage, puis recommencer l'expérience.

1. Comparer T et T_E.
2. Pour quelle valeur de T_E l'amplitude θ_m des oscillations est-elle maximale ?
3. Quelle est l'influence de l'amortissement ?



Doc. 10 *Le dispositif expérimental.*

> Observation

La période T des oscillations du pendule est toujours égale à la période T_E de la force magnétique.

L'amplitude θ_m :
– est maximale lorsque T_E est voisin de la période propre T_0 des oscillations du pendule **[Doc. 11]** ;
– est d'autant plus grande que l'amortissement est faible.

> Interprétation

Le dispositif (bobine-générateur) est appelé **excitateur.**

Le pendule mis en oscillations forcées est appelé **résonateur.**

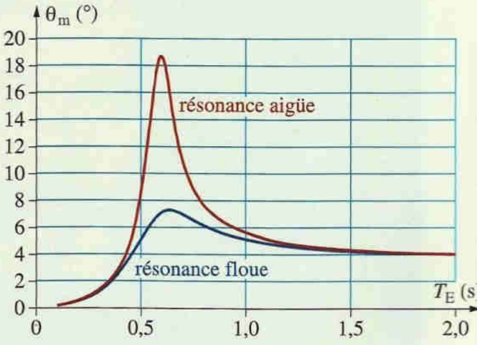
Lorsque T_E est voisin de T_0, l'amplitude θ_m est maximale : il y a **résonance.**

L'amplitude θ_m des oscillations est d'autant plus grande que l'amortissement est faible : la résonance est alors dite **aiguë.**

Si l'amortissement est très important, la résonance disparaît : θ_m ne passe plus par un maximum.

Lorsqu'un pendule est soumis à des actions périodiques d'un système excitateur :
- **la période des oscillations forcées est imposée par l'excitateur ;**
- **à la résonance, l'amplitude des oscillations du résonateur est maximale. Pour un oscillateur peu amorti, la résonance a lieu pour une période voisine de sa période propre.**

> *Pour s'entraîner : Ex. 7*



Doc. 11 *Courbes théoriques donnant les variations de l'amplitude θ_m en fonction de la période T_E pour différents amortissements.*

Exercice d'entraînement

Un oscillateur (m, k) est constitué d'un ressort de raideur $k = 26\ \text{N} \cdot \text{m}^{-1}$ auquel est accroché un solide de masse $m = 520$ g. Les frottements sont négligeables.

À l'instant $t = 0 : x = 0$ m et $\dot{x}(0) = 20\ \text{cm} \cdot \text{s}^{-1}$.

1. Exprimer, puis calculer la période propre T_0.

2. Le mouvement est de la forme $x = x_m \cdot \cos\left(\frac{2\pi}{T_0} \cdot t + \phi_0\right)$. Déterminer x_m et θ_0.

1. $T_0 = 2\pi\sqrt{\frac{m}{k}}$.

Numériquement : $T_0 = 2\pi\sqrt{\frac{0{,}520}{26}} = 0{,}89$ s.

2. Dérivons par rapport à la variable t :

$$\dot{x} = -x_m \cdot \frac{2\pi}{T_0} \cdot \sin\left(\frac{2\pi}{T_0} \cdot t + \phi_0\right).$$

À l'instant $t = 0$, on obtient : $x_0 = 0 = x_m \cdot \cos\phi_0$ **(1)**

et $\dot{x}_0 = 0{,}20 = -x_m \cdot \frac{2\pi}{T_0} \cdot \sin\phi_0$ **(2)**.

La relation **(1)** implique : $\phi_0 = \frac{\pi}{2}$ ou $-\frac{\pi}{2}$.

La relation **(2)** implique : $\sin\phi_0 < 0$, car $x_m > 0$ et $T_0 > 0$.

Donc $\phi_0 = -\frac{\pi}{2}$ et $\sin\phi_0 = -1$;

en reprenant la relation **(2)** : $x_m = 0{,}20 \times \frac{T_0}{2\pi} = 2{,}8 \times 10^{-2}$ m

Finalement :

$$x = 2{,}8 \times 10^{-2} \times \cos\left(\frac{2\pi}{T_0} \cdot t - \frac{\pi}{2}\right) = 2{,}8 \times 10^{-2} \times \cos\left(7{,}1\ t - \frac{\pi}{2}\right).$$

> ***Pour s'entraîner : Ex. 6, 7, 9 et 10***

4. Comment varie l'amplitude des oscillations mécaniques forcées d'un dispositif solide-ressort ?

Sur une piste ondulée, la conduite automobile est difficile à certaines vitesses, car les oscillations du véhicule (voir l'*activité préparatoire A*, page 291) prennent une grande amplitude **[Doc. 9]**. Étudions ce phénomène.

Doc. 9 *Automobile sur une piste ondulée.*

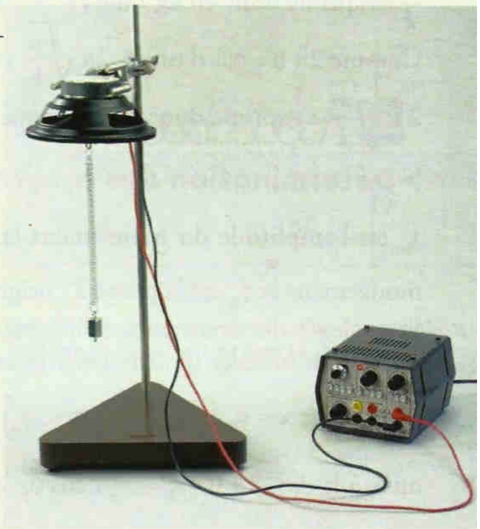
4.1 Étude des oscillations forcées

Activité 3

De quels paramètres dépend l'amplitude des oscillations ?

- Réaliser le montage du ***document 10***. Sur la membrane du haut-parleur est fixé un ressort auquel est suspendu un solide.
- Faire varier la fréquence de vibration de la membrane du haut-parleur.
- Noter l'amplitude des oscillations du solide.
- Accroître les frottements à l'aide d'une rondelle en carton accrochée à l'extrémité du ressort.

1. *Les oscillations observées sont-elles libres ou forcées ?*
2. *Pour quelle fréquence l'amplitude des oscillations est-elle maximale ?*
3. *Comparer cette fréquence à la fréquence propre du dispositif solide-ressort.*
4. *Quelle est l'influence des frottements sur l'amplitude des oscillations ?*



Doc. 10 *Oscillations d'un dispositif solide-ressort fixé à la membrane d'un haut-parleur.*

> Observation

La force exercée, par la membrane du haut-parleur, à l'extrémité supérieure du ressort provoque la mise en mouvement de l'oscillateur qui effectue des oscillations verticales. La fréquence de ces oscillations est égale à la fréquence de vibration de la membrane, imposée par le générateur basse fréquence.

Pour une valeur particulière de la fréquence de vibration de la membrane, l'amplitude des oscillations de l'oscillateur est maximale.

> Interprétation

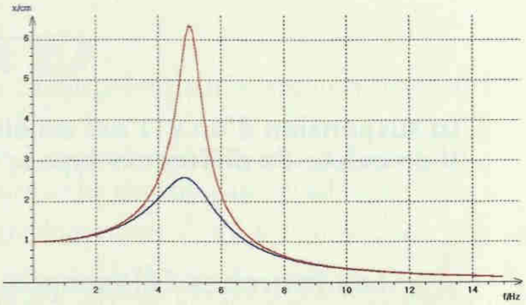
Le dispositif solide-ressort, soumis à une *force périodique* exercée par un dispositif appelé **excitateur** (la membrane du haut-parleur), effectue des **oscillations forcées.** La fréquence de ces oscillations est imposée par l'excitateur.

Pour une valeur particulière de la fréquence de la force excitatrice, l'amplitude des oscillations forcées est maximale : il y a **résonance d'amplitude.** L'oscillateur est appelé **résonateur.**

Lorsque l'amortissement du résonateur est faible, l'amplitude des oscillations forcées à la résonance est très grande : **la résonance est aiguë** **[Doc. 11]**.

La fréquence à la résonance est voisine de la fréquence propre $f_0 = \frac{1}{T_0}$.

L'accroissement de l'amortissement du résonateur se traduit par une diminution de l'amplitude des oscillations forcées et par une atténuation de la résonance : **la résonance est floue** **[Doc. 11]**. La fréquence de la résonance s'écarte alors de la fréquence propre de l'oscillateur.



Doc. 11 *Courbes de résonance d'un oscillateur élastique.*
En abscisse figure la fréquence, en ordonnée l'amplitude.
Courbe rouge : résonance aiguë.
Courbe bleue : résonance floue.

4.2 Manifestations de la résonance mécanique

> Le haut-parleur

La membrane d'un haut-parleur vibre avec la fréquence imposée par la force magnétique produite par le courant qui alimente sa bobine.

L'amortissement est réglé de manière à obtenir une résonance floue afin de ne pas privilégier des fréquences particulières.

> Les roues d'automobiles

Lorsqu'une roue d'automobile n'est pas équilibrée (son centre d'inertie n'est pas sur l'axe de rotation de la roue), il apparaît une vibration gênante pour la conduite : le shimmy.

Si une pièce métallique ou faisant partie de la carrosserie est mal fixée, elle peut se mettre en vibration et entrer en résonance avec une amplitude importante pour une certaine vitesse de l'automobile et engendrer un bruit fort désagréable.

Il est donc nécessaire de faire équilibrer les roues du véhicule **[Doc. 12]**.

Doc. 12 *Équilibrage d'une roue : des surcharges sont placées à la périphérie de la jante pour ramener le centre d'inertie de la roue sur l'axe de rotation.*

> Les machines tournantes

Les moteurs électriques, alternateurs ou outils en rotation, s'ils sont mal équilibrés, peuvent engendrer des vibrations importantes avec des conséquences très dommageables pour la machine et son environnement.

> Les ouvrages d'art antisismiques

Les immeubles ou les barrages, construits dans les régions sismiques, doivent être conçus de manière à éviter les résonances avec les vibrations possibles du sol **[Doc. 13]**.

Les tremblements de Terre font de nombreuses victimes lorsque les habitations ne sont pas construites avec les normes antisismiques. Le tremblement de Terre qui a eu lieu au Pakistan en 2005, a fait plusieurs dizaines de milliers de victimes.

> *Pour s'entraîner : Ex. 11 et 15*

Doc. 13 *Construction antisismique.*

Exercices du chapitre Physique 13 : Le dispositif solide-ressort

Applications directes

Étudier un dispositif solide-ressort en translation

(§ 1 du cours)

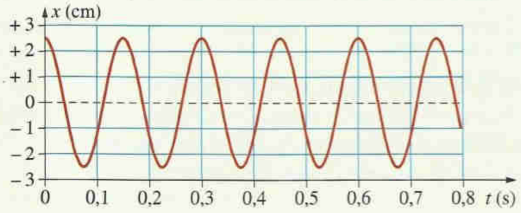
2. Déterminer une période

1. Définir la période et la fréquence des oscillations d'un dispositif solide-ressort.

2. Lors des oscillations du solide, on a obtenu le graphique ci-dessous représentant l'évolution de l'élongation en fonction du temps.

a. Déterminer la période, puis calculer la fréquence de ces oscillations.

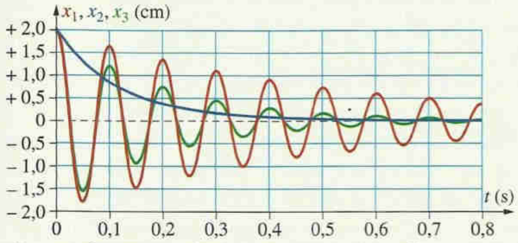
b. Déterminer l'amplitude des oscillations.



3. Définir les divers régimes d'oscillation

Un oscillateur mécanique horizontal est constitué d'une masse accrochée à un ressort.

En ne modifiant que les frottements, on a obtenu divers enregistrements de l'élongation en fonction du temps, représentés ci-dessous.



1. Attribuer à chaque courbe le régime correspondant.

2. Classer les courbes par ordre croissant des frottements.

3. Pourquoi ne parle-t-on pas de régime périodique ?

Caractériser la force de rappel exercée par un ressort

(§ 2 du cours)

4. Connaître les caractéristiques d'un ressort

1. a. Schématiser un ressort horizontal au repos.

b. Sur un nouveau schéma, représenter la force $\vec{F}_{op}$ exercée par un opérateur qui comprime ce ressort.

c. Sur ce second schéma, représenter la force de rappel $\vec{F}$ exercée par le ressort sur l'expérimentateur.

2. Reprendre les questions du **1.** lorsque l'opérateur étire le ressort.

3. Lorsque le ressort est étiré d'une longueur $\Delta\ell = 5{,}0$ cm, la valeur de la force de rappel exercée par le ressort est $F = 0{,}32$ N. Quelle est la valeur de la constante de raideur du ressort ?

4. Quelle est la la valeur de force de rappel exercée par le ressort lorsqu'il est comprimé d'une longueur $\Delta\ell = 7{,}0$ cm ?

5. Connaître la force de rappel d'un ressort

Un ressort hélicoïdal à spires non jointives a une longueur au repos $\ell_0 = 15{,}0$ cm et une raideur k de 25,2 N . m^{-1}.

1. Calculer la valeur de la force de rappel exercée par le ressort sur un opérateur lorsque sa longueur est :

a. $\ell_1 = 17{,}2$ cm ; **b.** $\ell_2 = 12{,}8$ cm.

2. Dessiner le ressort dans chacune des situations précédentes et représenter, par un vecteur, la force de rappel.

3. Dans chaque cas, exprimer littéralement la valeur de la force exercée par l'opérateur sur le ressort et celle de la force exercée par le ressort sur l'opérateur.

Écrire l'équation du mouvement d'un oscillateur élastique

(§ 3 du cours)

6. Écrire une équation différentielle

Un oscillateur mécanique élastique est constitué d'un solide de masse m accroché à l'extrémité d'un ressort, de constante de raideur k, dont l'autre extrémité est fixe. Le solide se déplace sur un rail horizontal le long duquel on peut négliger les frottements.

1. Faire apparaître, sur un schéma, les forces appliquées au solide en mouvement.

2. On repère la position du centre d'inertie G du solide sur un axe (Ox) horizontal, parallèle au rail. L'origine de cet axe coïncide avec la position de G lorsque le solide est au repos. Établir l'équation différentielle du mouvement de G.

7. Trouver la solution d'une équation différentielle

L'équation différentielle traduisant l'évolution de l'élongation d'un oscillateur mécanique horizontal est de la forme $\ddot{x} + \frac{k}{m} . x = 0$.

1. Que représentent les grandeurs k et m ?

2. Le ressort est abandonné sans vitesse initiale d'une position d'abscisse $x = x_m$ à la date $t = 0$.

Vérifier que la solution de l'équation différentielle est de la forme $x = x_m . \cos\left(\frac{2\pi}{T_0} . t + \Phi_0\right)$. Déterminer l'expression de T_0 et la valeur de Φ_0.

8. Connaître les unités

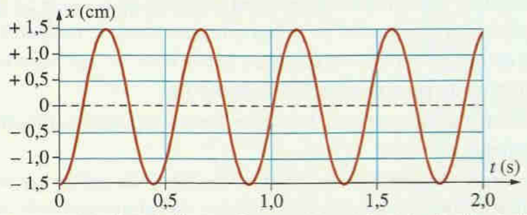
L'équation différentielle traduisant l'évolution de l'élongation d'un oscillateur mécanique horizontal est de la forme $\frac{d^2x}{dt^2} + \frac{k}{m} . x = 0$.

1. Donner, dans le système international, les unités de k et m.

2. La période propre des oscillations libre est $T_0 = 2\pi\sqrt{\frac{m}{k}}$. Montrer que cette expression est homogène.

10. Déterminer des constantes d'intégration

Lors des oscillations d'un dispositif solide-ressort, on a obtenu la courbe ci-dessous.



1. Que peut-on dire de l'amortissement pendant la durée de l'enregistrement ?

2. Lorsque les frottements sont négligés, la résolution de l'équation différentielle conduit à une expression de la forme :

$$x = x_m . \cos\left(\frac{2\pi}{T_0} . t + \Phi_0\right).$$

À partir de l'enregistrement :

a. mesurer la valeur de x_m ;

b. mesurer la valeur expérimentale de la période T des oscillations et en déduire celle de la période propre des oscillations libres T_0.

c. Quelle est la valeur de l'élongation à la date $t = 0$ s ? En déduire celle de Φ_0.

3. La constante de raideur du ressort est $k = 18$ N . m^{-1}. Calculer la valeur de la masse accrochée au ressort.

Étudier les oscillations mécaniques forcées

(§ 4 du cours)

11. Connaître les oscillations forcées

Le 7 novembre 1940, six mois après son inauguration, le pont suspendu de Tacoma (USA) s'est brisé après avoir oscillé sous l'effet des tourbillons créés par le vent.

Photo du pont de Tacoma le 7 novembre 1940.

1. a. Comment nomme-t-on les oscillations engendrées par un excitateur ?

b. Dans l'exemple ci-dessus, quel est l'excitateur ? le résonateur ?

2. a. Pour quelle valeur de la fréquence f de l'excitateur, l'amplitude des oscillations du résonateur est-elle la plus grande ?

b. Comment nomme-t-on ce phénomène ?

Utilisation des acquis

14. Le plancher d'une usine

Un plancher d'usine est assimilable à une plaque rectangulaire horizontale, de masse $m_P = 15$ t, supportée par quatre ressorts verticaux et identiques placés dans les angles.

Lorsque l'on charge ce plancher avec un moteur de masse $m_m = 3{,}1$ t, celui-ci s'affaisse de 1,0 mm.

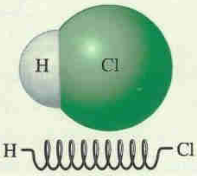
1. a. Déterminer la constante de raideur du ressort équivalent à l'ensemble des quatre ressorts qui supportent le plancher. SOS

b. Déterminer la période et la fréquence propre des oscillations libres du système {plancher + moteur}.

2. Que risque-t-il de se produire si le moteur, mal équilibré, tourne à une fréquence voisine de la fréquence propre ?

Donnée : accélération de la pesanteur : $g = 10 \text{ m.s}^{-2}$.

16. Un ressort dans une molécule ?



La liaison chimique entre deux atomes A et B, de masses m_A et m_B, peut être modélisée par un ressort, de constante de raideur k, reliant les deux masses (voir le schéma ci-contre pour la molécule de chlorure d'hydrogène).

La période propre T_0 des oscillations de ce système est la même que celle d'un oscillateur comportant un ressort de constante de raideur k, dont une extrémité est fixe, tandis que l'autre est reliée à une masse dite « masse réduite » de valeur $\mu = \dfrac{m_A \cdot m_B}{m_A + m_B}$.

1. Donner l'expression T_0 en fonction de k et μ. En déduire la fréquence propre f_0 de l'oscillateur.

2. Des mesures de spectroscopie montrent que la molécule de chlorure d'hydrogène, à l'état gazeux, absorbe les ondes électromagnétiques de longueur d'onde, dans le vide, $\lambda_0 = 3{,}343$ µm.

a. Quelle est la fréquence des ondes électromagnétiques absorbées ?

b. Dans quel domaine du spectre électromagnétique se situent-elles ?

3. La fréquence des ondes absorbées est égale à la fréquence des oscillations de la molécule.

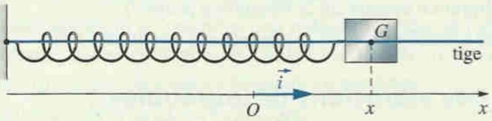
a. Calculer la masse réduite de la molécule de chlorure d'hydrogène.

b. Calculer la constante de raideur du ressort modélisant la liaison chimique.

Données : $c = 3{,}00 \times 10^8 \text{ m.s}^{-1}$; $M(\text{H}) = 1{,}0 \text{ g.mol}^{-1}$; $M(\text{Cl}) = 35 \text{ g.mol}^{-1}$; $N_A = 6{,}02 \times 10^{23} \text{ mol}^{-1}$.

17. Oscillations libres et fonction linéaire

Un solide de masse $m = 292$ g et de centre d'inertie G peut coulisser sans frottements le long d'une tige horizontale. Il est attaché à un ressort horizontal de constante de raideur $k = 8{,}0 \text{ N.m}^{-1}$. L'élongation du système à la date t est repérée sur un axe (Ox) parallèle à la tige. L'origine O de cet axe correspond à la position du centre d'inertie G du solide lorsque le système est au repos.

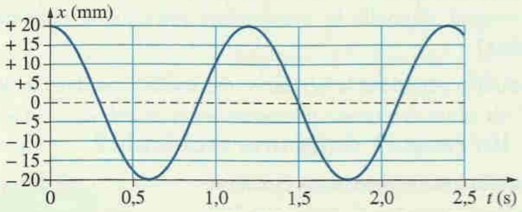


1. a. Faire l'inventaire des forces appliquées au solide à la date t ; les représenter sur un schéma.

b. Établir l'équation différentielle du mouvement du centre d'inertie G.

c. Déterminer l'expression littérale de T_0 pour que la solution de cette équation différentielle soit : $x = x_m \cdot \cos\left(\dfrac{2\pi}{T_0} \cdot t + \Phi_0\right)$.

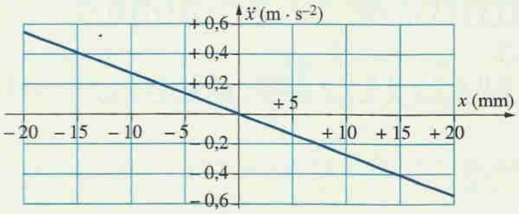
d. L'enregistrement de l'élongation en fonction du temps a permis de construire le graphique ci-dessous.



Déterminer graphiquement les valeurs numériques des grandeurs x_m et T_0. Déterminer la valeur numérique de Φ_0.

e. Montrer que l'un des résultats précédents est en accord avec les valeurs numériques de m et k.

2. a. Sur le graphique ci-dessous, on a représenté les couples (x ; $\ddot{x}$) obtenus à partir des valeurs expérimentales.



Montrer que l'allure de ce graphique est en accord avec l'équation différentielle précédente.

b. Quelle est l'expression littérale du coefficient directeur de la droite obtenue ?

c. Montrer que la valeur numérique du coefficient directeur est en accord avec la valeur expérimentale trouvée pour la période T_0. SOS

21. Le salaire de la peur
(voir l'activité préparatoire A)

Dans le film de Henri-Georges CLOUZOT « Le salaire de la peur », les héros doivent transporter de la nitroglycérine. Une portion de la piste sur laquelle doit se dérouler ce transport est constituée d'une succession régulière de rigoles creusées par le ruissellement de l'eau. Les pistes de ce type sont appelées « tôle ondulée ». L'un des acteurs affirme, dans le film, qu'il faut rouler soit très lentement soit très vite pour éviter de faire exploser la nitroglycérine.

1. Quel phénomène est susceptible de se produire lorsqu'un véhicule roule sur ce type de piste ?

2. Les suspensions d'un camion s'affaissent de 1,2 mm lorsqu'il porte une charge de 6,5 t.

a. Calculer la constante de raideur du ressort équivalent aux suspensions du camion.

b. La masse du camion chargé est $m = 10$ t. Calculer la période et la fréquence des oscillations du camion.

c. Le camion roule sur une tôle ondulée dont les bosses sont régulièrement espacées d'une distance $d = 0{,}70$ m.

Calculer la vitesse de déplacement pour laquelle le phénomène sera le plus perceptible.

3. Justifier l'affirmation de l'acteur.

Donnée : $g = 10 \text{ m.s}^{-2}$.

Physique 12 : Le pendule pesant

Activités préparatoires

A. Le pendule pesant

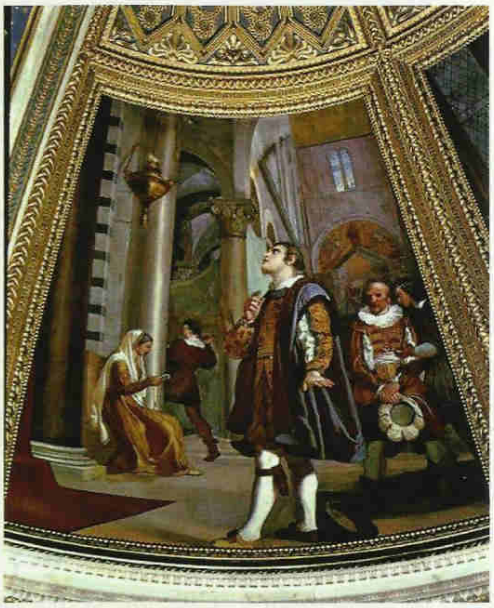
On raconte que Galilée (1564-1642) avait remarqué, pendant la messe dans la cathédrale de Pise, que deux grands lustres de poids très différents, suspendus par des chaînes de même longueur, oscillaient avec la même période (qu'il mesurait grâce aux battements de son pouls).

Afin d'étudier les mouvements pendulaires, Galilée modélise un pendule pesant par une petite boule de matière dense suspendue à l'extrémité d'un long fil, appelé pendule simple.

En 1656, Christian Huygens (1629-1695), astronome et physicien hollandais, utilise un pendule pour réguler le mouvement d'une horloge à poids. Il fabrique une horloge à pendule variant de moins d'une seconde en 24 heures.

1. *Quelle est l'observation qui a donné à Galilée l'idée d'étudier le pendule pesant ?*
2. *Quelle est la modélisation du pendule pesant faite par Galilée ?*
3. *Pourquoi Huygens s'est-il intéressé au mouvement d'un pendule ?*
4. *Dans une horloge comtoise, comment appelle-t-on le pendule pesant qui régule le mouvement des aiguilles ?*

> *Voir § 2.1 du cours, p. 277 et Rechercher et expérimenter p. 280*



▲ ***Galilée observant le balancement des lustres dans la cathédrale de Pise (fresque de l'école Toscane, 1841).***

B. Poussez… poussez l'escarpolette !

Se balancer… un jeu d'enfant ? Non, cela n'est pas évident ! Un très jeune enfant n'arrive pas à se balancer seul. En effet, il doit découvrir qu'il faut donner, avec ses jambes, des impulsions rythmées à la période propre de la balançoire !
Il est plus simple de se faire pousser… Encore faut-il que le pousseur donne, lui aussi, des impulsions au bon moment.

Pourquoi pousser la balançoire et à quel rythme ?

> *Voir § 4 du cours, p. 279, et exercice 18, p. 288*

Comment un pendule permet-il de mesurer le temps ?

Physique 12 : Le pendule pesant

1. Qu'est-ce qui caractérise un pendule pesant et un pendule simple ?

Depuis l'époque de Galilée jusqu'au début du xx^e siècle, les pendules ont fait l'objet d'études approfondies, car ils ont constitué l'organe essentiel des horloges de précision.

◄ **Doc. 1** *Le balancier de cette horloge est un pendule pesant.*

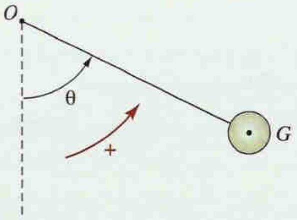
1.1 Du pendule pesant au pendule simple

Des solides suspendus, tels le balancier d'une horloge [Doc. 1] ou une balançoire, peuvent osciller de part et d'autre de leur position d'équilibre : ce sont des pendules pesants.

Le pendule simple, étudié en classe de Seconde, est constitué d'un solide de masse m, de petites dimensions, suspendu à un fil inextensible, de masse négligeable devant m et de longueur ℓ très supérieure aux dimensions du solide. **C'est une modélisation du pendule pesant.**

1.2 Caractéristiques des oscillations

La position du pendule est repérée par l'angle orienté θ entre la verticale passant par le point de suspension O et la direction du fil [Doc. 2].



Doc. 2 *L'angle orienté θ, entre la verticale passant par O et la direction du fil, est l'élongation angulaire.*

θ est appelé l'élongation angulaire.

Le pendule oscille dans un plan vertical, de part et d'autre de sa position d'équilibre qui correspond à $\theta = 0$. L'angle θ prend successivement des valeurs positives et négatives.

L'amplitude θ_m du mouvement est l'élongation angulaire maximale.

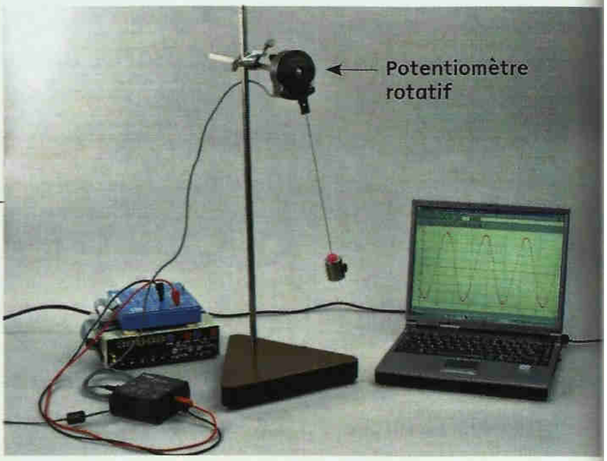
Une oscillation est le mouvement effectué par le pendule entre deux passages consécutifs et dans le même sens, par une position donnée du pendule.

Activité 1

Comment évolue l'élongation angulaire d'un pendule simple en fonction du temps ?

Relier l'extrémité supérieure du fil d'un pendule simple à un potentiomètre rotatif qui permet d'enregistrer l'élongation angulaire du pendule en fonction du temps [Doc. 3].

Décrire le mouvement du pendule.



Doc. 3 *Ce dispositif permet d'enregistrer le mouvement du pendule, grâce à un potentiomètre rotatif.*

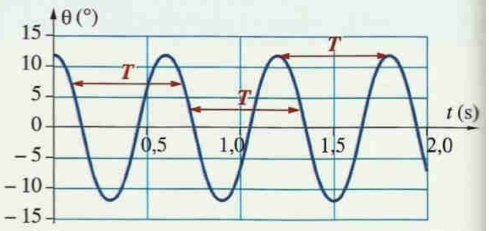
> Interprétation

Pour un nombre d'oscillations peu important, l'amplitude θ_m des oscillations reste quasiment constante. On dit que **le mouvement n'est pas amorti.**

L'évolution de l'élongation θ en fonction du temps est **périodique** [Doc. 4].

La période T est la durée d'une oscillation. Elle se mesure en seconde (s).
La fréquence, définie par $f = \frac{1}{T}$, se mesure en hertz (Hz). Elle correspond au nombre d'oscillations par seconde.

> Pour s'entraîner : Ex. 2



Doc. 4 *Variation de l'élongation θ en fonction du temps. T représente la durée d'une période.*

2. De quels paramètres dépend la période d'un pendule simple ?

2.1 Résultats expérimentaux

Les expériences réalisées en *Travaux Pratiques*, page 281, permettent d'énoncer les trois lois suivantes.

> Loi d'isochronisme des petites oscillations

La période des oscillations d'un pendule ne dépend pas de l'amplitude, à condition que celle-ci reste petite.

Lorsque l'amplitude des oscillations d'un pendule simple est inférieure à 20° environ, la période T est pratiquement indépendante de l'amplitude θ_m du mouvement.

> Loi des masses

Galilée a remarqué que deux lustres suspendus à des chaînes de même longueur oscillent avec la même période, malgré leur différence de poids (voir l'*activité préparatoire A*, page 275). La période d'un pendule est donc indépendante de sa masse.

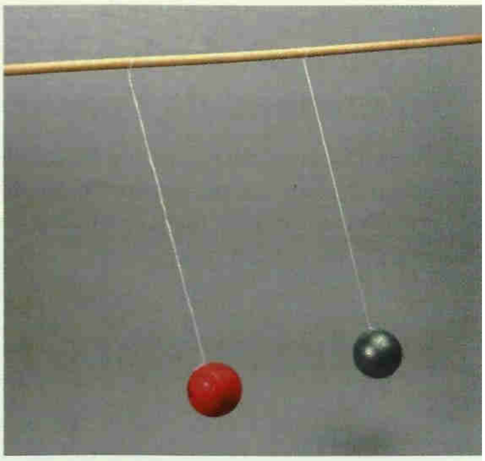
Pour des oscillations de faible amplitude, des pendules simples, de même longueur mais de masses différentes, oscillent avec la même période **[Doc. 5]**.

La période T des oscillations d'un pendule simple est indépendante de la masse m du pendule.

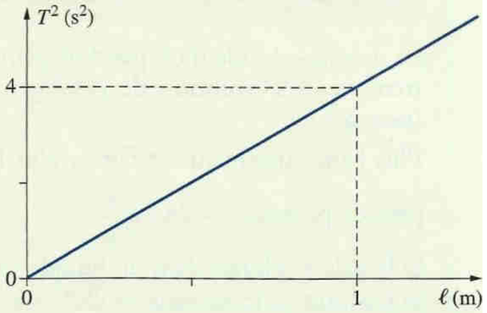
> Loi des longueurs

La période T des oscillations d'un pendule simple dépend de sa longueur ℓ. Elle est d'autant plus grande que sa longueur est importante **[Doc. 6]**.

La période des oscillations de faible amplitude d'un pendule simple est proportionnelle à la racine carrée de la longueur du pendule.



Doc. 5 *Ces pendules de même longueur comportent une boule de fer et une boule de bois. Leurs masses sont différentes, mais ils oscillent avec la même période.*



Doc 6. *Le graphique montre que T^2 est proportionnel à ℓ, donc T est proportionnel à $\sqrt{\ell}$.*

2.2 Expression de la période

La période des petites oscillations d'un pendule simple est donnée par l'expression :

$$T = 2\pi \cdot \sqrt{\frac{\ell}{g}}$$

avec T en seconde (s), ℓ en mètre (m) et g, l'intensité de la pesanteur, en mètre par seconde au carré (m . s^{-2}).

Cette période est appelée **période propre**, souvent notée T_0.

Exercice d'entraînement

Vérifier l'homogénéité de l'expression $T = 2\pi \cdot \sqrt{\frac{\ell}{g}}$.

$\frac{\ell}{g}$ s'exprime en $\frac{m}{m \cdot s^{-2}}$ c'est-à-dire en s^2.

$\sqrt{\frac{\ell}{g}}$ s'exprime donc en seconde et est donc homogène à un temps.

Le coefficient 2π n'ayant pas de dimension, $2\pi \cdot \sqrt{\frac{\ell}{g}}$ est bien homogène à un temps, comme la période T.

Cette expression est donc homogène.

> Pour s'entraîner : Ex. 4 et 5

3. Comment évoluent les oscillations libres d'un pendule dans le temps ?

Galilée avait déjà noté que les oscillations d'un pendule cessaient au bout d'un certain temps. L'amortissement du mouvement est dû, entre autres, aux forces de frottements qu'exerce l'air sur le pendule.

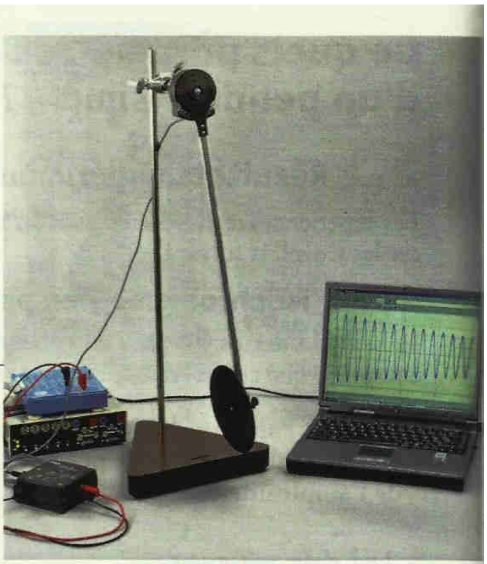
Étudions le mouvement d'un pendule soumis à des forces de frottement importantes.

Activité 2

Quelle est l'influence des frottements sur l'évolution de l'élongation angulaire d'un pendule ?

- Reprendre l'*activité* 1 en utilisant un pendule, muni d'une palette pour obtenir des forces de frottements importantes **[Doc. 7]**.
- Recommencer l'expérience en plongeant la palette dans l'eau.

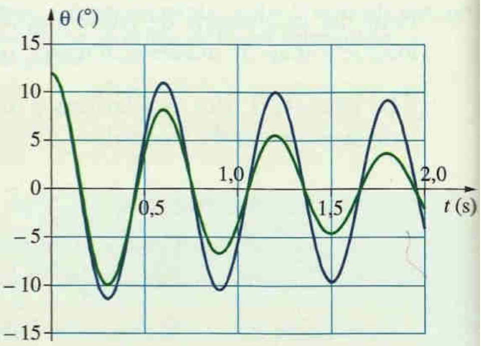
Décrire le mouvement du pendule.


Doc. 7 *Dispositif expérimental.*

> Observation

L'amplitude θ_m des oscillations diminue au cours du temps **[Doc. 8]** : les oscillations sont amorties. L'amortissement est plus important dans l'eau que dans l'air.

Le passage du pendule par sa position d'équilibre est périodique.



Doc. 8 *Mouvements amortis pseudo-périodiques d'un même pendule pour deux amortissements différents.*

> Interprétation

Ce mouvement oscillatoire, qui ne se reproduit pas identiquement au cours du temps (l'amplitude diminue), est dit **pseudo-périodique**.

La pseudo-période est la durée T qui sépare deux passages consécutifs du pendule, dans le même sens, par la position de repos.

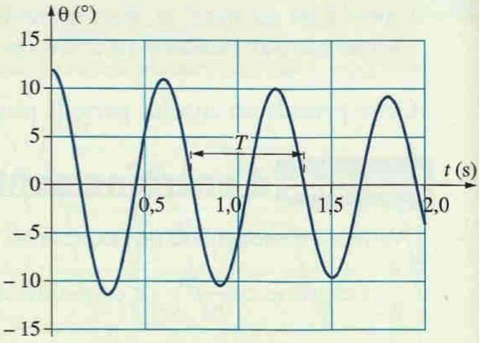
La pseudo-période d'un pendule peut être déterminée à partir de l'enregistrement de l'évolution de l'élongation angulaire en fonction du temps **[Doc. 9]**.

Plus l'amortissement est faible, plus la pseudo-période T est proche de la période propre $T_0 = 2\pi \cdot \sqrt{\frac{\ell}{g}}$.

Si la palette plonge dans un liquide très visqueux, le pendule peut revenir à sa position de repos sans osciller : son mouvement est alors **apériodique**.

Le mouvement d'un pendule peu amorti est pseudo-périodique.
Le mouvement est apériodique lorsque les frottements sont très importants.

En pratique, les frottements sont inéluctables et même s'ils sont très faibles, le mouvement est pseudo-périodique. Les horloges à balanciers disposent donc nécessairement d'un dispositif qui, par apport d'énergie, va entretenir les oscillations. Ce dispositif peut être soit un système mécanique à ressort, soit un système électrique.



Doc. 9 *Sur cet enregistrement, la pseudo-période vaut environ T = 0,6 s.*

> *Pour s'entraîner : Ex. 6*

4. Comment mettre un pendule en oscillations forcées ?

Dans l'*activité préparatoire B*, page 275, si le personnage pousse périodiquement selon la période de la balançoire, l'amplitude des oscillations augmente.

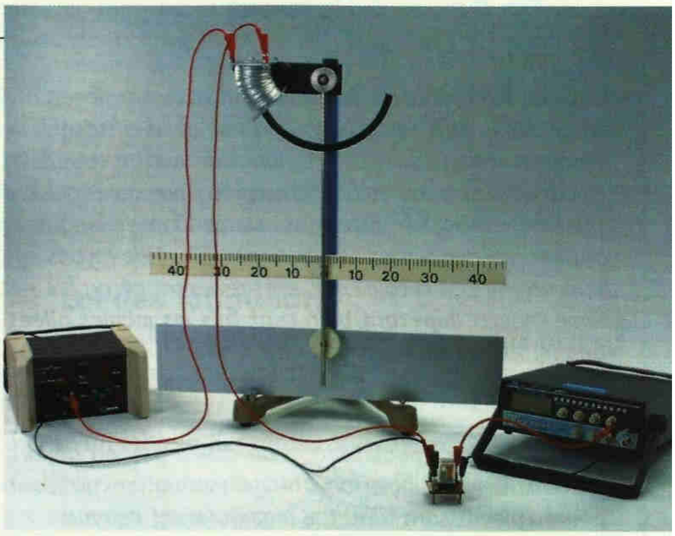
Activité 3

Quel est le comportement d'un pendule asservi, selon la fréquence qui lui est imposée ?

Le dispositif d'étude comporte un pendule constitué d'un disque pesant fixé à une tige.
À la partie supérieure de la tige est soudé un arc en fer pouvant pénétrer dans une bobine **[Doc. 10]**.
Cette bobine est alimentée par un générateur qui délivre des impulsions de courant, de courte durée et de période T_E.
À chaque impulsion, l'arc en fer subit une force magnétique attractive de la part de la bobine.

- Déterminer la période propre T_0 des oscillations en l'absence de courant dans la bobine.
- Faire varier la période de l'excitateur, T_E, de $\frac{T_0}{2}$ à $2T_0$.
- Accroître l'amortissement du pendule à l'aide du dispositif de freinage, puis recommencer l'expérience.

1. Comparer T et T_E.
2. Pour quelle valeur de T_E *l'amplitude* θ_m *des oscillations est-elle maximale ?*
3. Quelle est l'influence de l'amortissement ?



Doc. 10 *Le dispositif expérimental.*

> Observation

La période T des oscillations du pendule est toujours égale à la période T_E de la force magnétique.

L'amplitude θ_m :
– est maximale lorsque T_E est voisin de la période propre T_0 des oscillations du pendule **[Doc. 11]** ;
– est d'autant plus grande que l'amortissement est faible.

> Interprétation

Le dispositif (bobine-générateur) est appelé **excitateur**.

Le pendule mis en oscillations forcées est appelé **résonateur**.

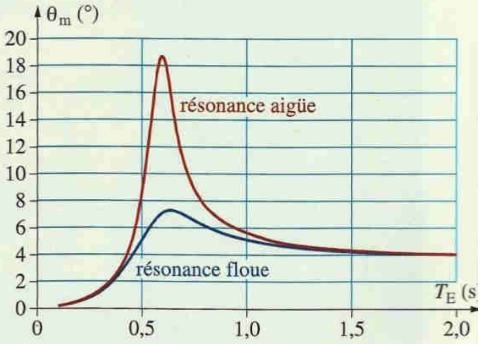
Lorsque T_E est voisin de T_0, l'amplitude θ_m est maximale : il y a **résonance**.

L'amplitude θ_m des oscillations est d'autant plus grande que l'amortissement est faible : la résonance est alors dite **aiguë**.

Si l'amortissement est très important, la résonance disparaît : θ_m ne passe plus par un maximum.

Lorsqu'un pendule est soumis à des actions périodiques d'un système excitateur :
- **la période des oscillations forcées est imposée par l'excitateur ;**
- **à la résonance, l'amplitude des oscillations du résonateur est maximale. Pour un oscillateur peu amorti, la résonance a lieu pour une période voisine de sa période propre.**

> *Pour s'entraîner : Ex. 7*



Doc. 11 *Courbes théoriques donnant les variations de l'amplitude* θ_m *en fonction de la période* T_E *pour différents amortissements.*

Exercices du chapitre Physique 12 : Le pendule pesant

Applications directes

Caractériser les oscillations d'un pendule simple

(§ 1 du cours)

1. Connaître le pendule simple

1. a. Définir un pendule simple.

b. Quelle est sa position d'équilibre?

c. Caractériser son mouvement lorsque, après avoir été écarté de sa position d'équilibre, il est abandonné sans vitesse initiale.

2. Représenter sur un schéma :

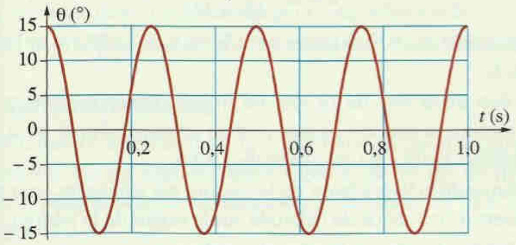
a. l'élongation angulaire et l'amplitude des oscillations;

b. une oscillation.

2. Déterminer une période

1. Définir la période et la fréquence des oscillations d'un pendule simple.

2. Lors des oscillations d'un pendule simple, on a obtenu le graphique ci-dessous représentant l'élongation en fonction du temps. Déterminer la période et la fréquence de ces oscillations.



Connaître les lois du pendule simple

(§ 2 du cours)

3. Choisir les réponses exactes

1. Pour des oscillations de faible amplitude, la période du pendule :

a. est proportionnelle à l'amplitude des oscillations;

b. est indépendante de l'amplitude des oscillations.

2. La période d'un pendule dépend :

a. de la longueur du pendule;

b. de la masse du pendule;

c. du lieu de l'expérience.

3. L'expression de la période propre d'un pendule simple de longueur ℓ est :

a. $T_0 = \pi \,.\, \dfrac{\ell}{g}$; **b.** $T_0 = 2\pi \,.\, \sqrt{\dfrac{\ell}{g}}$;

c. $T_0 = 2\pi \,.\, \sqrt{\dfrac{g}{\ell}}$; **d.** $T_0 = 2\pi \,.\, \sqrt{\ell \,.\, g}$.

4. Calculer la période propre d'un pendule simple

On dispose d'un pendule simple de masse $m = 100$ g et de longueur $\ell = 0{,}500$ m. On écarte le pendule de sa position d'équilibre d'un angle θ, puis on le lâche sans vitesse initiale.

1. À quelle condition la période T des oscillations d'un pendule simple est-elle indépendante de l'amplitude du mouvement?

2. a. Quelle est l'expression littérale de la période propre des oscillations de ce pendule?

b. Vérifier l'homogénéité de cette expression.

c. Calculer sa valeur sachant que l'intensité de la pesanteur est $g = 9{,}81$ m . s^{-2}.

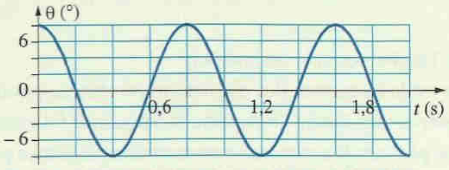
5. Mesurer la période d'un pendule simple

On a réalisé l'enregistrement, au cours du temps, de l'élongation d'un pendule simple (voir le schéma ci-dessous).

1. Déterminer la valeur de la période propre.

2. Rappeler la loi d'isochronisme des petites oscillations. S'applique-t-elle dans le cas présent?

3. Déterminer l'accélération de la pesanteur sachant que la longueur du pendule simple est égale à 0,16 m.



Étudier les oscillations libres amorties

(§ 3 du cours)

6. Repérer les régimes d'un pendule simple

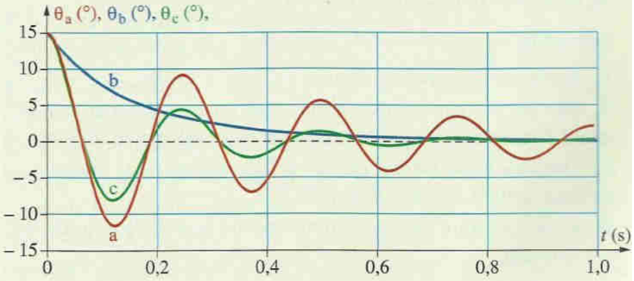
On enregistre l'évolution de l'élongation angulaire d'un même pendule simple, en fonction du temps, au cours de trois expériences différentes (voir le schéma ci-dessous).

1. Quel est le phénomène mis en évidence dans ces trois cas?

2. Quelles modifications a-t-on apportées au dispositif pour passer d'une expérience à l'autre?

3. Associer chacune des représentations graphiques ci-dessous à un des régimes d'oscillations.

4. Classer les enregistrements par ordre croissant de l'amortissement.

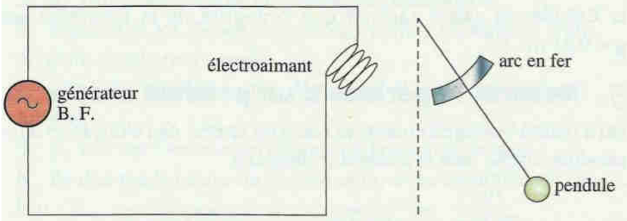


Étudier les oscillations forcées et la résonance mécanique

(§ 4 du cours)

7. Réaliser des oscillations forcées

Pour obtenir des oscillations forcées, on réalise le montage suivant; il comprend un générateur basse fréquence, un électroaimant et un pendule de période T_0 sur lequel est fixé un arc en fer. La bobine, parcourue par un courant périodique, exerce sur l'aimant une action magnétique périodique de fréquence f.



1. Définir l'excitateur et le résonateur.

2. Quelle est la fréquence des oscillations forcées du pendule?

3. Qu'observe-t-on lorsqu'on modifie la fréquence f d'excitation?

4. a. Quel phénomène observe-t-on pour une fréquence particulière $f = f_0$?

b. Quand le pendule est peu amorti, quelle est la fréquence caractéristique de ce phénomène?

c. Comment le phénomène se manifeste-t-il?

Utilisation des acquis

9. Mesurer g avec un pendule

Lors d'une séance de travaux pratiques, un élève mesure la période T_0 d'un pendule pour différentes longueurs ℓ du fil.

ℓ (m)	0,20	0,40	0,60	0,80	1,00
T_0 (s)	0,90	1,27	1,55	1,79	2,0

1. Quelle est l'expression de la période propre du pendule simple en fonction de la longueur ℓ du fil et de l'accélération de la pesanteur g?

2. L'élève se propose de tracer la représentation graphique permettant de retrouver la relation liant T et ℓ. Parmi les propositions ci-dessous, quelle(s) représentation(s) est-il judicieux de tracer?

a. T_0 en fonction de ℓ;

b. T_0 en fonction de $\sqrt{\ell}$;

c. $T_0{}^2$ en fonction de ℓ.

3. a. Tracer une des représentations graphiques convenables.

b. En déduire la valeur de l'accélération de la pesanteur.

10. Partons en Bolivie

L'intensité g du champ de pesanteur, en fonction de l'altitude, est donnée par la relation suivante :

$$g = g_0 \cdot \frac{R_T^2}{(R_T + h)^2},$$

avec $g_0 = 9{,}81$ m . s^{-2}, le rayon de la Terre $R_T = 6\,378$ km et l'altitude du lieu h.

Un lycéen de la ville de La Paz, en Bolivie, située à 3 500 m d'altitude, mesure la période propre T_0 d'un pendule simple de 0,500 m de longueur. Il obtient une valeur de 1,42 s.

Il se demande si la précision de la mesure est suffisante pour mettre en évidence l'influence de l'altitude sur la valeur de la période.

1. Calculer la période T_0 du pendule à l'altitude $h = 0$.

2. Calculer la période T_0 du pendule à La Paz.

3. Comparer les deux périodes et conclure.

11. Du pendule au satellite

Montrer que la période de révolution d'un satellite d'altitude h, très inférieure au rayon R_T de la Terre, est égale à la période d'un pendule simple qui aurait pour longueur R_T.

12. Mesurer la masse de la Terre avec une ficelle

Écrire un protocole expérimental qui permettrait de déterminer la masse de la Terre si l'on dispose d'une ficelle, d'un chronomètre et d'un mètre.

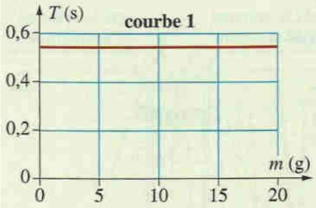
Données :

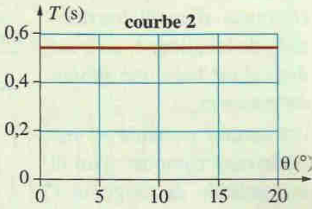
$R_T = 6\,380$ km ; $G = 6{,}67 \times 10^{-11}$ m^3 . kg^{-1} . s^{-2} ; $g_0 = G \cdot \frac{M_T}{R_T^2}$.

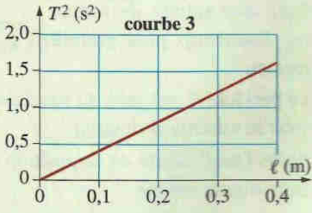
16. Utiliser des représentations graphiques

Lors d'un TP, un élève doit vérifier la loi donnant la période propre d'un pendule simple. Pour cela, il réalise une série d'expériences.

Il obtient les graphiques ci-dessous en faisant varier successivement la masse m du pendule, puis l'amplitude θ des oscillations et, enfin, la longueur ℓ du pendule.







1. Quelle conclusion peut-il déduire des courbes 1 et 2?

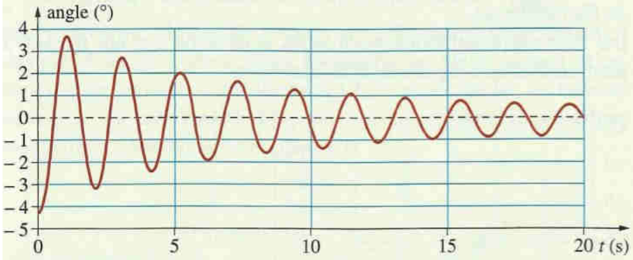
2. a. Rappeler l'expression de la période propre des oscillations d'un pendule simple.

b. Vérifier que la courbe 3 est bien en accord avec cette expression.

Donnée : g = 9,8 m . s^{-2}.

17. Un pendule pour une pendule

On a représenté ci-dessous les variations de l'amplitude d'un pendule en fonction du temps.



1. Qualifier le mouvement de ce pendule? Nommer le régime.

2. Quelle est la cause de la diminution d'amplitude?

3. Quelle est la valeur de la pseudo-période?

4. On admet que la pseudo-période est pratiquement égale à la période propre. Quelle est la longueur de ce pendule?

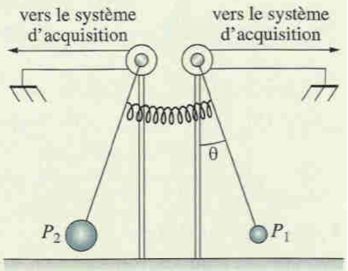
5. Pourquoi dit-on que ce pendule bat la seconde?

Donnée : accélération de la pesanteur : g = 9,81 m . s^{-2}.

19. Les oscillations forcées d'un pendule

Un pendule simple P_1 est composé d'un fil inextensible de longueur ℓ_1 au bout duquel est fixée une sphère de masse m_1.

Un second pendule P_2 est également composé d'un fil inextensible de longueur ℓ variable au bout duquel est fixée une sphère de masse m_2 beaucoup plus grande que m_1.



Le pendule P_1 est relié au pendule P_2 par l'intermédiaire d'un ressort (voir le schéma ci-dessus).

Après l'avoir écarté de sa position d'équilibre, le pendule P_2 est lâché sans vitesse initiale.

Un dispositif informatique permet d'acquérir l'amplitude θ_m du pendule P_1 en fonction de la fréquence f_2 des oscillations du pendule P_2. On effectue plusieurs mesures en modifiant la longueur du pendule P_2.

f_2 (Hz)	0,70	0,74	0,79	0,84	0,91	1,00	1,11	1,29
θ_m (°)	13	14	16	20	30	20	15	14

1. Quel est l'excitateur? Quel est le résonateur?

2. Quelle est la fréquence des oscillations du pendule P_1?

3. Tracer la représentation graphique de l'amplitude θ_m en fonction de la fréquence d'oscillations.

4. Quel phénomène se manifeste pour une certaine fréquence d'oscillations?

5. Déterminer la valeur de cette fréquence.

6. Quelle est la longueur du pendule P_1?

7. On rajoute un dispositif d'amortissement sur le pendule P_1. Quel changement s'opère sur le phénomène observé?

Donnée : g = 9,81 m . s^{-2}

20. Pendule de FOUCAULT

Le pendule de FOUCAULT fut installé à Paris au Panthéon en 1851. Il est constitué par une sphère, de masse $m = 28$ kg suspendue à un câble de longueur $L = 67{,}00$ m.

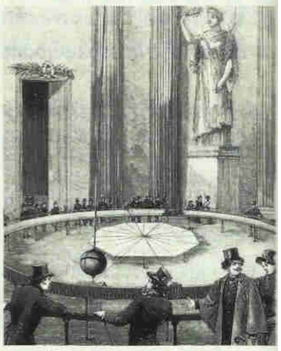
1. Calculer le diamètre de la sphère. Comparer cette valeur à la longueur L du câble de suspension. Conclure.

2. Calculer la période propre du pendule simple :

a. sans tenir compte du rayon de la sphère ;

b. en tenant compte du rayon de la sphère.

c. Les écarts des valeurs obtenues peuvent-ils être mesurés expérimentalement?



L'expérience du pendule de Léon FOUCAULT, présentée au Panthéon de Paris, en 1851.

Données : masse volumique du cuivre : $\rho_{cuivre} = 8{,}93 \times 10^3$ kg . m^{-3} ; accélération de la pesanteur : g = 9,805 m . s^{-2}.

Physique 14 : Étude énergétique des systèmes mécaniques

Activités préparatoires

A. Le saut à la perche

Initialement, les perches étaient en bois rigide.
À partir de 1904, les perches souples, en bambou, permettent de franchir 3,74 m.
Après la seconde guerre mondiale, les perches sont en aluminium, puis en acier. Ainsi, le record du monde du saut à la perche est porté à 4,80 m en 1960.
À cette époque, faisant suite aux recherches spatiales de la NASA, un nouveau matériau est inventé : la fibre de verre. Actuellement, les perches en matériaux composites fibres de verre-carbone sont, non seulement très flexibles, mais aussi très « dures », ce qui permet un « catapultage » efficace. Les 6 mètres ont été franchis par Sergeï Bubka en 1985.

1. *À quoi sont essentiellement dus les progrès dans le saut à la perche ?*
2. *Quelles propriétés des matériaux sont recherchées ? Pourquoi ?*

> Voir § 2 du cours, p. 316, et exercice 23, p. 330

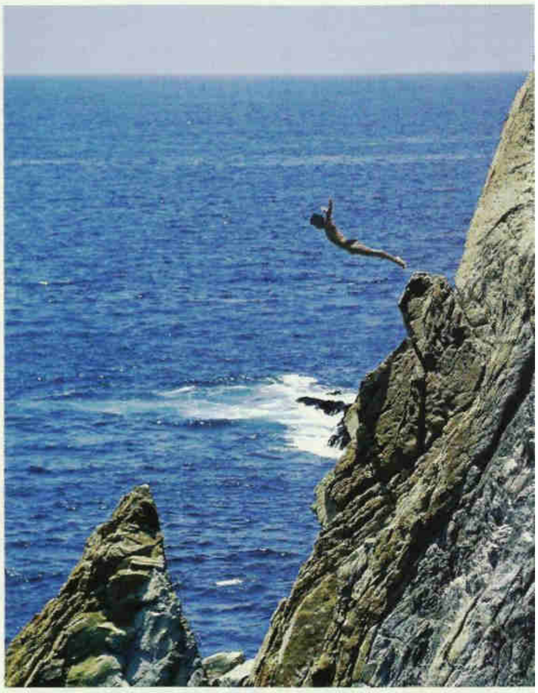
▲ *Saut à la perche de Nicolas Guigon, qualifié aux Jeux Olympiques d'Athènes en 2004.*

B. Le saut de l'ange

Pour gagner quelques dollars, à Acalpuco de Juarez au Mexique, des adolescents font des sauts prodigieux, en s'élançant d'une falaise de plusieurs dizaines de mètres de hauteur.

1. *Le plongeur est-il en chute libre ?*
2. *Pourquoi sa vitesse augmente-t-elle au cours de la chute ?*

> Voir § 4 du cours, p. 318, et exercice 6, p. 327



Quelles formes d'énergie possède un système mécanique ?
Comment interpréter les transferts d'énergie ?

Physique 14 : Étude énergétique des systèmes mécaniques

1. Comment déterminer le travail d'une force appliquée à l'extrémité d'un ressort ?

En classe de Première, nous avons calculé le travail d'une force constante.

Lorsqu'on tire sur un ressort, la force que l'on exerce n'est pas constante puisqu'elle dépend de l'allongement du ressort. Comment, alors, calculer son travail **[Doc. 1]** ?

1.1 Travail élémentaire d'une force

Rappelons l'expression du travail d'une force constante **[Doc. 2]**.

> Travail d'une force constante

Le travail $W_{AB}(\vec{F})$ d'une force constante $\vec{F}$, dont le point d'application M se déplace de A à B, est donné par la relation :

$$W_{AB}(\vec{F}) = \vec{F} \cdot \vec{AB}, \text{ soit } W_{AB}(\vec{F}) = F \cdot AB \cdot \cos \alpha$$

avec $W_{AB}(\vec{F})$ en joule (J), F en newton (N), AB en mètre (m) et α, l'angle entre $\vec{F}$ et $\vec{AB}$.

> Travail élémentaire

Si la force n'est pas constante, l'expression précédente n'est plus valable.

On décompose alors la trajectoire du point d'application de la force en segments élémentaires $\Delta\ell_i$ **[Doc. 3]**. Sur chacun de ces petits segments, la force notée $\vec{F}_i$ peut être considérée comme constante. Pour un déplacement élémentaire $\vec{\Delta\ell}_i$, elle effectue le travail :

$$w_i = \vec{F}_i \cdot \vec{\Delta\ell}_i.$$

Le travail total, effectué pour le déplacement de A à B du point d'application, est égal à la somme de tous ces travaux élémentaires :

$$W_{AB} = \Sigma w_i = \Sigma \vec{F}_i \cdot \vec{\Delta\ell}_i.$$

Pour transformer ce calcul approché en calcul exact, il faut faire tendre $\vec{\Delta\ell}_i$ vers $\vec{0}$. La somme précédente devient alors égale à l'intégrale :

$$W_{AB} = \int_A^B \vec{F} \cdot \vec{d\ell}.$$

La notation $\vec{d\ell}$ représente un déplacement infinitésimal le long duquel la force peut être considérée comme constante.
Nous noterons le travail élémentaire d'une force variable par :

$$dW = \vec{F} \cdot \vec{d\ell}.$$

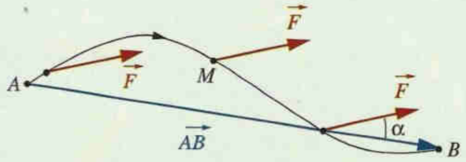
1.2 Travail de la force exercée par un opérateur sur un ressort

> Un opérateur tire sur l'extrémité libre M du ressort dont l'autre extrémité est fixe. Il provoque un déplacement $\vec{OM} = x \cdot \vec{i}$ de l'extrémité libre (O est la position de M lorsque le ressort a sa longueur naturelle) **[Doc. 4]**.

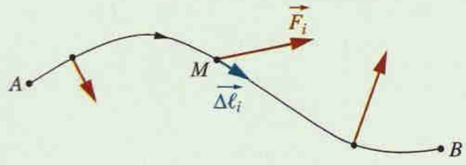
La force de rappel $\vec{F}$ exercée par le ressort sur l'opérateur est de la forme :

$$\vec{F} = -k \cdot \vec{OM} = -k \cdot x \cdot \vec{i} \text{ [Doc. 4]}.$$

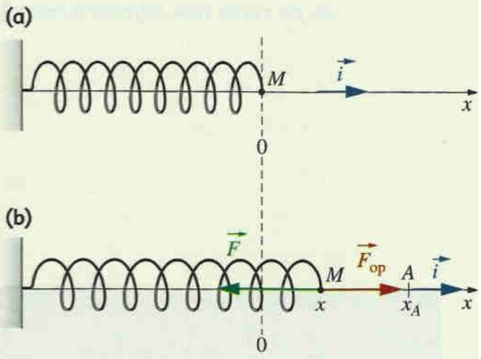
Doc. 1 *Lorsque l'archer tend son arc, la force qu'il exerce sur la corde n'est pas constante. Comment calculer le travail de cette force lors de la tension de la corde de l'arc ?*



Doc. 2 *La force étant constante le long du trajet entre A et B, son travail s'exprime par :* $W_{AB}(\vec{F}) = \vec{F} \cdot \vec{AB}$.



Doc. 3 *La force est variable le long du trajet AB.*



Doc. 4 *Force $\vec{F}_{op}$ exercée par un opérateur à l'extrémité d'un ressort pour l'étirer ou le comprimer et $\vec{F}$, force de rappel exercée par le ressort sur l'opérateur.*

D'après la troisième loi de NEWTON, la force exercée par l'opérateur est :

$$\vec{F}_{op} = -\vec{F} = k \cdot x \cdot \vec{i}.$$

Cette force dépend de x. Elle n'est pas constante. Calculons son travail lorsque M passe de O en A **[Doc. 4b]**.

> Lorsque l'opérateur provoque un déplacement élémentaire tel que $\overrightarrow{d\ell} = dx \cdot \vec{i}$, il doit fournir le travail élémentaire :

$$dW(\vec{F}_{op}) = \vec{F}_{op} \cdot \overrightarrow{d\ell} = k \cdot x \cdot \vec{i} \cdot dx \cdot \vec{i} = k \cdot x \cdot dx.$$

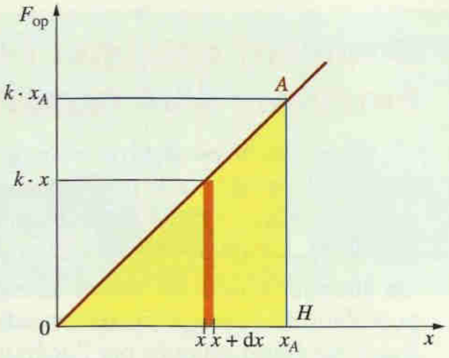
Le travail total de la force exercée par l'opérateur lorsque M passe de $O\,(x = 0)$ en $A\,(x = x_A)$ est égal à :

$$W(\vec{F}_{op}) = \int_0^{x_A} k \cdot x \cdot dx = \left[\frac{1}{2} \cdot k \cdot x^2\right]_0^{x_A} = \frac{1}{2} \cdot k \cdot x_A^2.$$

> On retrouve ce résultat par une méthode graphique **[Doc. 5]**. Sur le graphique, le travail élémentaire $dW = F_{op} \cdot dx$ est représenté par l'aire du rectangle hachuré.

- Pour allonger le ressort de $x = 0$ à $x = x_A$, il faut effectuer un travail égal à la somme des aires de tous les rectangles élémentaires de largeur dx et de longueur kx. Cette aire est alors égale à l'aire du triangle OAH, soit :

$$\frac{1}{2} \cdot k \cdot x_A \cdot x_A = \frac{1}{2} \cdot k \cdot x_A^2.$$



Doc. 5 *Intégration graphique. La droite OA a pour équation $F_{op} = k \cdot x$.*

Le travail d'une force appliquée par un opérateur à l'extrémité d'un ressort et provoquant un allongement x à partir de sa longueur naturelle est :

$$W = \frac{1}{2} \cdot k \cdot x^2$$

avec W en joule (J), k en newton par mètre ($N \cdot m^{-1}$) et x en mètre (m).

- Pour allonger le ressort de x_A à x_B, l'opérateur fournit le travail :

$$W(\vec{F}_{op}) = \int_{x_A}^{x_B} k \cdot x \cdot dx = \left[\frac{1}{2} \cdot k \cdot x^2\right]_{x_A}^{x_B}$$

soit :

$$W(\vec{F}_{op}) = \frac{1}{2} \cdot k \cdot (x_B^2 - x_A^2).$$

Exercice d'entraînement 1

Calculer le travail de la force exercée par l'opérateur sur l'extrémité d'un ressort de raideur $k = 100\ N \cdot m^{-1}$ lorsque l'allongement x du ressort passe de 2 à 3 cm, puis de 3 à 2 cm.

> ***Pour s'entraîner : Ex. 1 et 2***

2. Comment exprimer l'énergie potentielle élastique d'un ressort ?

Un sandow lâché par inadvertance peut faire très mal **[Doc. 6]**. Un pistolet à fléchette peut lancer une fléchette avec une grande vitesse. Lors d'un saut, la perche courbée propulse le perchiste très haut (voir l'*activité préparatoire A*, page 313). Un trampoline fait rebondir la gymnaste (voir la page 312).

Un élastique tendu, un ressort allongé ou comprimé, une perche courbée possèdent de l'énergie en réserve, due à leur déformation. Cette énergie leur a été communiquée par l'opérateur qui a provoqué leur déformation. Elle est restituée lorsque ces corps élastiques reprennent leur forme initiale. Cette énergie emmagasinée est appelée **énergie potentielle élastique**.

L'énergie potentielle élastique emmagasinée dans un ressort déformé est égale au travail que doit effectuer un opérateur pour le déformer.

Nous avons calculé ce travail au paragraphe 1.2 ; il est égal à $W_{op} = \frac{1}{2} \cdot k \cdot x^2$.

L'énergie potentielle élastique d'un ressort de constante de raideur k, d'allongement ou de raccourcissement x s'exprime par :

$$E_{\text{P élas}} = \frac{1}{2} \cdot k \cdot x^2$$

avec $E_{\text{P élas}}$ exprimée en joule (J), k en newton par mètre ($\text{N} \cdot \text{m}^{-1}$) et x en mètre (m).
L'énergie potentielle élastique est toujours positive.

Le travail $W(\vec{F}_{op})$ de la force exercée par l'opérateur entre deux positions $A(x_A)$ et $B(x_B)$ est égal à :

$$W_{AB}(\vec{F}_{op}) = \frac{1}{2} \cdot k \cdot x_B^2 - \frac{1}{2} \cdot k \cdot x_A^2$$
$$= E_{\text{P élas}}(B) - E_{\text{P élas}}(A) = \Delta E_{\text{P élas}}$$

Considérons maintenant la force $\vec{F}$ exercée par le ressort sur l'opérateur (force de rappel) : $\vec{F} = -\vec{F}_{op}$; donc $W(\vec{F}) = -\Delta E_{\text{P élas}}$.

La variation de l'énergie potentielle élastique est égale à l'opposée du travail de la force de rappel : $W(\vec{F}) = -\Delta E_{\text{P élas}}$.

> Pour s'entraîner : Ex. 3

Doc. 6 *Le sandow permet de fixer les objets sur le porte-bagages. Déformé, il possède de l'énergie potentielle élastique : il faut être prudent lorsqu'on le manipule.*

Énergie potentielle élastique d'un ressort :

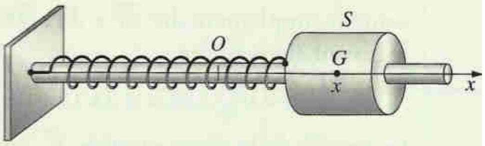
$$E_{\text{P élas}} = \frac{1}{2} \cdot k \cdot x^2$$

3. Comment exprimer l'énergie mécanique d'un système {solide, ressort} ?

Intéressons-nous au mouvement horizontal d'un oscillateur élastique en translation **[Doc. 7]**.

3.1 Introduction expérimentale de la notion d'énergie mécanique

Étudions un oscillateur élastique non amorti.



Doc. 7 *Oscillateur élastique horizontal en translation. O coïncide avec la position G_o de G lorsque le ressort a sa longueur naturelle (équilibre du système {solide-ressort}).*

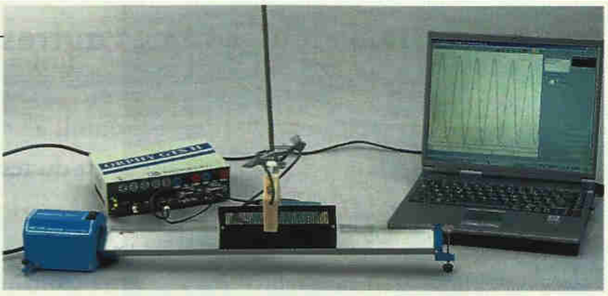
Activité 1

Étude énergétique d'un oscillateur horizontal non amorti

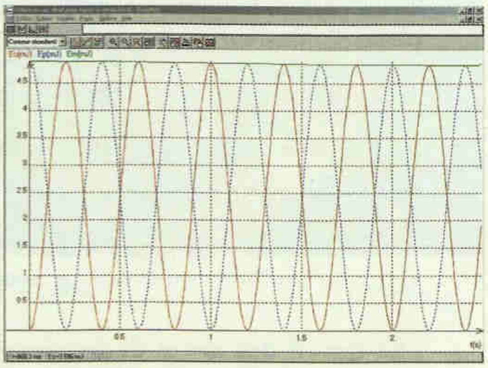
- Faire osciller, sur un rail à coussin d'air, un mobile de masse m connue, relié à un ressort de raideur k connue **[Doc. 8]**.
- Enregistrer l'abscisse x du centre d'inertie du mobile en fonction du temps ($x = 0$ correspond au mobile au repos).
- Faire calculer la vitesse ϑ, l'énergie cinétique $E_C = \frac{1}{2} \cdot m \cdot \vartheta^2$, l'énergie potentielle élastique $E_{P\,\text{élas}} = \frac{1}{2} \cdot k \cdot x^2$ et la somme de ces deux énergies.
- Faire tracer l'évolution de ces grandeurs en fonction du temps.

1. Comparer les variations de $E_{P\,\text{élas}}$ et de E_C.

2. Conclure sur l'évolution temporelle de la somme $E_C + E_{P\,\text{élas}}$.



Doc. 8 *Dispositif expérimental.*



Doc. 9 *Représentation des énergies cinétique et potentielle élastique en fonction du temps : quand une énergie est maximale, l'autre est nulle. E_C est représentée en rouge, $E_{P\,\text{élas}}$ en bleu et E_M en vert.*

> Observation

Lorsque l'énergie potentielle élastique est maximale, l'énergie cinétique est nulle et vice versa **[Doc. 9]**.

Nous constatons que la somme $E_C + E_{P\,\text{élas}}$ est constante, dans la mesure où les frottements sont négligeables.

> Interprétation

- Lorsque le mobile passe par sa position de repos ($x = 0$), $E_{P\,\text{élas}} = 0$ **[Doc. 10a]** ; la vitesse a une valeur maximale : E_C est maximale.
- Lorsque $|x| = x_m$, l'élongation est maximale en valeur absolue **[Doc. 10b]** : $E_{P\,\text{élas}}$ **est maximale** ; le mouvement du mobile change de sens et la vitesse s'annule : $E_C = 0$.

On définit l'énergie mécanique par :

$$E_M = E_C + E_{P\,\text{élas}}.$$

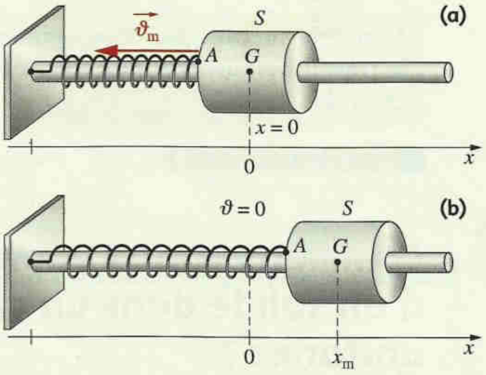
En l'absence de frottement, l'énergie mécanique $E_M = E_C + E_{P\,\text{élas}}$, du système {solide, ressort} horizontal, est constante.

Puisque E_M ne varie pas : $\Delta E_M = 0$, soit $\Delta E_C + \Delta E_{P\,\text{élas}} = 0$;

d'où :

$$\Delta E_C = -\Delta E_{P\,\text{élas}}.$$

Il y a transformation entre les énergies cinétique et potentielle élastique.



Doc. 10 **(a)** *En $x = 0$, la vitesse est maximale : l'énergie mécanique est sous forme cinétique.* **(b)** *Lorsque $|x| = x_m$, $\vartheta = 0$: l'énergie du système mécanique est sous forme élastique.*

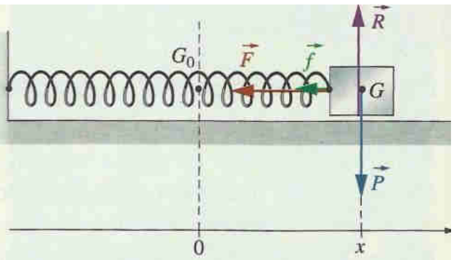
Exercice d'entraînement 2

Un solide de masse $m = 0{,}20$ kg oscille sans frottements à l'extrémité d'un ressort horizontal de constante de raideur $k = 10$ N . m^{-1}. L'amplitude des oscillations est $x_m = 5{,}0$ cm.

1. Calculer l'énergie mécanique de cet oscillateur.

2. Calculer la vitesse maximale du solide.

3.2 Influence des forces autres que la force élastique



Doc. 11 *Oscillateur élastique soumis à des frottements. Le mobile se déplace vers la droite.*

Le solide de l'oscillateur **[Doc. 11]** est soumis à :

– la force élastique $\vec{F}$ de rappel de la part du ressort ;
– son poids $\vec{P}$;
– l'action $\vec{R}$ du support ;
– à la force de frottement $\vec{f}$.

Le théorème de l'énergie cinétique étudié en classe de Première (voir les *prérequis*, page 9) indique que, dans un référentiel galiléen, **la variation d'énergie cinétique d'un solide est égale à la somme des travaux des forces appliquées au solide :**

$$\Delta E_C = \sum W = W(\vec{F}) + W(\vec{P}) + W(\vec{R}) + W(\vec{f}).$$

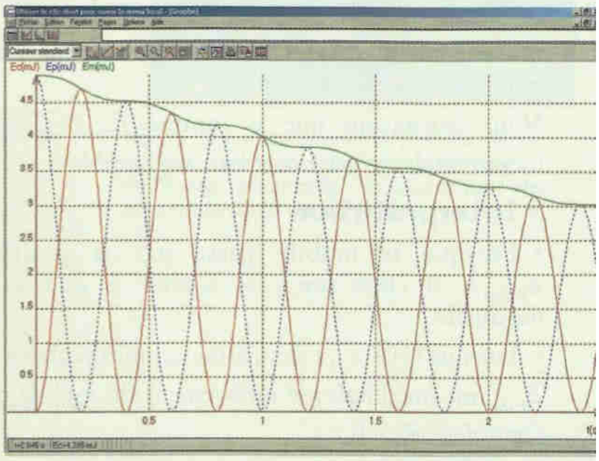
Les forces $\vec{P}$ et $\vec{R}$ étant perpendiculaires au déplacement, leur travail est nul.

Nous avons vu au paragraphe 2 que : $W(\vec{F}) = -\Delta E_{P\ \text{élas}}$.

Alors : $\Delta E_C = -\Delta E_{P\ \text{élas}} + W(\vec{f})$, soit $\Delta E_C + \Delta E_{P\ \text{élas}} = W(\vec{f})$,

donc : $\Delta E_M = W(\vec{f})$.

Le travail des forces de frottement étant négatif, l'énergie mécanique du système diminue [Doc. 12].



Doc. 12 *L'énergie mécanique (représentée en vert) diminue lorsque l'oscillateur est soumis à des forces de frottement.*

En l'absence de frottement, $W(\vec{f}) = 0$; et $\Delta E_M = 0$; l'énergie mécanique est constante. Les oscillations ne sont pas amorties.

L'énergie mécanique d'un système oscillant se conserve si le travail des forces appliquées, autres que la force de rappel, est nul.

> ***Pour s'entraîner : Ex. 5***

4. Comment varie l'énergie mécanique d'un solide dans un champ de pesanteur uniforme ?

Un projectile en mouvement possède de l'énergie cinétique et de l'énergie potentielle de pesanteur. Étudions son énergie mécanique.

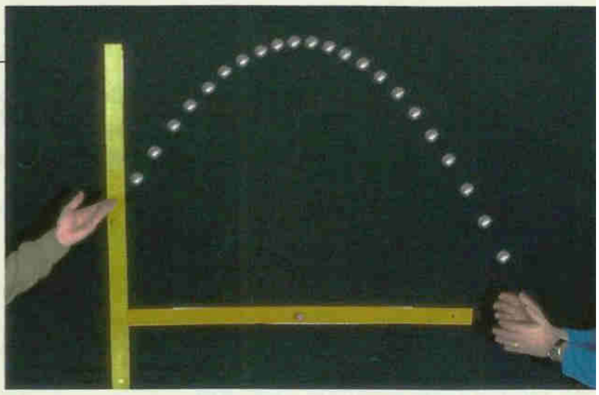
Activité 2

Comment varie l'énergie mécanique d'un projectile ?

- Filmer une bille lancée dans un plan perpendiculaire à l'axe de visée d'un caméscope **[Doc. 13]**.
- Analyser le film à l'aide d'un logiciel de traitement d'images.
- Faire tracer, en fonction du temps, l'énergie cinétique, l'énergie potentielle et l'énergie mécanique de la bille, dans la même fenêtre graphique.

1. Quelle est l'expression de l'énergie potentielle de pesanteur ?

2. Comment évoluent les énergies cinétique, potentielle de pesanteur et mécanique ?



Doc. 13 *Mouvement d'une balle enregistré au camescope.*

> Observation

En classe de Première, nous avons défini l'énergie potentielle de pesanteur $E_{\text{P pes}}$ d'un solide par :

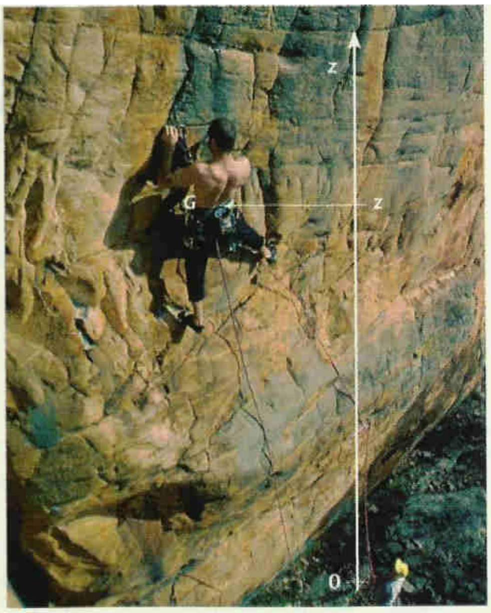
$$E_{\text{P pes}} = m \cdot g \cdot z$$

où z est la cote du centre de gravité G, en mètre (m) et l'axe (Oz) est orienté vers le haut **[Doc. 14]**.

Lorsque le projectile s'élève, son énergie potentielle de pesanteur augmente, tandis que son énergie cinétique diminue. Lorsque le projectile descend, son énergie potentielle de pesanteur diminue, tandis que son énergie cinétique augmente. La somme de ces deux énergies est constante.

Lors d'une chute libre :

$$E_M = E_C + E_{\text{P pes}} = \frac{1}{2} m \cdot \vartheta^2 + m \cdot g \cdot z \text{ est constante.}$$



Doc. 14 *L'origine O est arbitraire.*

> Interprétation

Calculons la variation de l'énergie mécanique entre deux positions A et B du centre d'inertie G de la bille **[Doc. 15]**.

$$\Delta E_M = E_M(B) - E_M(A) = \frac{1}{2} m \cdot \vartheta_B^2 + m \cdot g \cdot z_B - \frac{1}{2} m \cdot \vartheta_A^2 - m \cdot g \cdot z_A$$

$$\Delta E_M = \Delta E_C + m \cdot g \cdot (z_B - z_A) \quad (1)$$

La bille est soumise à son poids $\vec{P}$ et éventuellement à une force de frottement $\vec{f}$.

D'après le théorème de l'énergie cinétique vu précédemment :

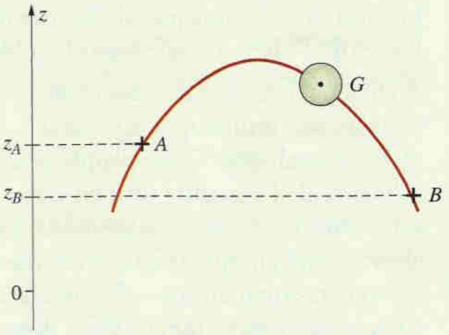
$\Delta E_C = W(\vec{P}) + W(\vec{f})$.

Or $W(\vec{P}) = m \cdot g \cdot (z_A - z_B)$.

Donc : $\Delta E_C = m \cdot g \cdot (z_A - z_B) + W(\vec{f})$.

Finalement, d'après la relation (1), nous obtenons :

$$\Delta E_M = W(\vec{f}).$$



Doc. 15 *Projectile en mouvement entre deux positions dans un champ de pesanteur uniforme.*

- **En l'absence de frottements (chute libre)**

Nous avons alors $W(\vec{f}) = 0$ et $\Delta E_M = 0$: **l'énergie mécanique est constante.**

C'est ce que nous avons constaté expérimentalement.

Ce résultat se généralise au cas d'un mouvement quelconque si le travail de toutes les forces appliquées au solide, autre que le poids, est nul (mouvement sur un plan incliné, par exemple).

Dans le cas particulier d'une chute libre où seul intervient le poids $\vec{P}$, l'énergie mécanique du solide est évidemment conservée (voir l'*activité préparatoire B*, page 313).

- **En présence de frottements**

Le travail des forces de frottement étant négatif, nous avons $W(\vec{f}) < 0$ et $\Delta E_M < 0$: **l'énergie mécanique diminue.**

Dans ce cas, la perte d'énergie mécanique se retrouve généralement convertie en chaleur transférée à l'air ambiant et à la surface du projectile (échauffement) **[Doc. 16]**.

> Pour s'entraîner : Ex. 7

Doc. 16 *La navette spatiale est munie d'un bouclier thermique qui la protège lors de son entrée dans l'atmosphère.*

Exercices du chapitre Physique 14 : Étude énergétique des systèmes mécaniques

Applications directes

Étudier le travail d'une forme appliquée à l'extrémité d'un ressort

(§ 1 du cours)

1. Connaître l'expression d'un travail élémentaire

1. a. Quelle est l'expression du travail d'un force $\vec{F}$ constante lorsque son point d'application se déplace de A à B?

b. Préciser les unités des grandeurs intervenant dans cette relation.

2. a. Pourquoi cette relation n'est-elle pas valable pour calculer le travail d'une force que l'on exerce à l'extrémité d'un ressort pour l'allonger?

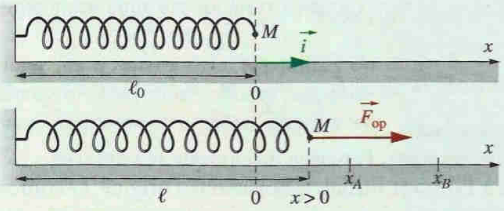
b. Comment procède-t-on alors?

3. a. Donner l'expression du travail de la force exercée par un opérateur qui provoque un allongement x du ressort, à partir de sa longueur naturelle.

b. Préciser les unités.

2. Savoir calculer le travail d'une force

On considère un ressort à spires non jointives, de masse négligeable, de constante de raideur $k = 23\ \text{N} \cdot \text{m}^{-1}$ et de longueur naturelle $\ell_0 = 12$ cm. L'une des extrémités est fixe (voir le schéma ci-dessous).



On exerce sur l'autre extrémité une force $\vec{F}_{op}$ pour étirer horizontalement le ressort jusqu'à une longueur ℓ.

1. Dans le repère $(O\,;\vec{i})$, quelle est l'expression de la coordonnée F_x de la force $\vec{F}_{op}$ qui s'exerce sur le ressort pour maintenir un allongement x égal à $\ell - \ell_0$?

2. Quel est le travail élémentaire de $\vec{F}_{op}$ pour allonger le ressort de x à $x + dx$?

3. a. En déduire l'expression du travail de $\vec{F}_{op}$ pour allonger le ressort de 5 cm à partir de sa longueur naturelle.

b. Calculer sa valeur.

4. On désire allonger le ressort de $x_A = 5$ cm à $x_B = 10$ cm.

a. Représenter sur un graphique la coordonnée F_x de la force $\vec{F}_{op}$ exercée par l'opérateur en fonction de x.

b. Comment représente-t-on, sur le graphique, le travail de la force $\vec{F}_{op}$ lorsque le ressort s'allonge de x_A à x_B?

c. Calculer ce travail.

Déterminer l'énergie potentielle élastique d'un ressort

(§ 2 du cours)

4. Connaître l'expression de l'énergie potentielle élastique

Vrai ou faux. Rectifier les propositions inexactes.

1. L'énergie potentielle élastique d'un ressort, pour un allongement x, est égale au travail de la force exercée par l'opérateur qui provoque l'allongement x.

2. L'énergie potentielle élastique s'exprime en watt.

3. À la suite d'un allongement ou d'une compression de même longueur, un ressort à spires non jointives a la même énergie potentielle élastique.

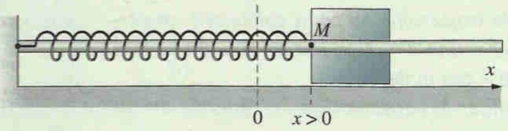
4. Deux ressorts 1 et 2, de constantes de raideur k_1 et k_2, sont allongés de x_1 et de x_2.
Si $k_1 = 2 \cdot k_2$ et $x_2 = 2 \cdot x_1$, les deux ressorts ont la même énergie potentielle élastique.

Déterminer l'énergie mécanique d'un système {solide, ressort}

(§ 3 du cours)

5. Savoir calculer l'énergie mécanique d'un système {solide, ressort}

Un solide de masse $m = 200$ g peut coulisser le long d'un axe horizontal. Il est relié à un ressort de constante de raideur $k = 10\ \text{N} \cdot \text{m}^{-1}$. On écarte de 5,0 cm le système de sa position d'équilibre, puis on l'abandonne sans vitesse initiale. Le système glisse horizontalement sans frottements et effectue des oscillations (voir le schéma ci-dessous).



1. Exprimer, puis calculer l'énergie mécanique du système {masse, ressort} à l'instant où on l'abandonne.

2. Donner l'expression de l'énergie mécanique du système au cours des oscillations.

3. Calculer la vitesse du solide :

a. lorsque l'allongement du ressort est nul;

b. lorsque l'allongement du ressort est 2,0 cm.

Déterminer l'énergie mécanique d'un projectile

(§ 4 du cours)

6. Utiliser la conservation de l'énergie mécanique

Sur une plage de l'océan Atlantique, un hélicoptère intervient pour hélitreuiller des nageurs qui se trouvent en difficulté. Le pilote maintient l'hélicoptère immobile à 8 m au-dessus de l'eau. Un sauveteur de masse 80 kg saute de l'hélicoptère afin d'aider les nageurs.

1. Calculer l'énergie mécanique initiale du sauveteur, en précisant le niveau de référence choisi pour exprimer l'énergie potentielle.

2. Avec quelle vitesse le sauveteur arrive-t-il à la surface de la mer?

3. Répondre à la question précédente lorsque le sauveteur saute de la même hauteur, l'hélicoptère se déplaçant horizontalement à 6 km . h^{-1}.

Donnée : accélération de la pesanteur : $g = 10\ \text{m} \cdot \text{s}^{-2}$.

Utilisation des acquis

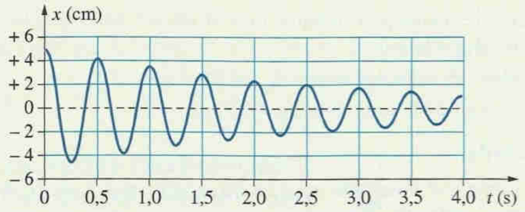
10. De l'eau pour produire de l'électricité

Dans une centrale hydroélectrique, l'énergie potentielle de l'eau contenue dans un barrage est transformée en énergie cinétique capable de faire tourner une turbine qui produira de l'électricité.
Quelle énergie maximale, en kilojoule, peut fournir 1,0 m^3 d'eau si la turbine est disposée 70 m sous le niveau du lac du barrage?

Donnée : accélération de la pesanteur : $g = 9{,}8\ \text{m} \cdot \text{s}^{-2}$.

11. Les frottements travaillent

Un solide de masse $m = 285$ g peut glisser le long d'un axe horizontal. Il est relié à un ressort de constante de raideur $k = 45\ \text{N} \cdot \text{m}^{-1}$. L'enregistrement de l'évolution de l'allongement x du ressort au cours du temps a permis d'obtenir le graphique ci-dessous.



1. À quelles dates, le système {solide, ressort} possède-t-il de l'énergie, uniquement sous forme d'énergie potentielle élastique?

2. Quelle est l'énergie mécanique du système à $t = 0$ s? à $t = 1{,}5$ s?

3. Comment l'énergie mécanique du système {solide, ressort} évolue-t-elle?

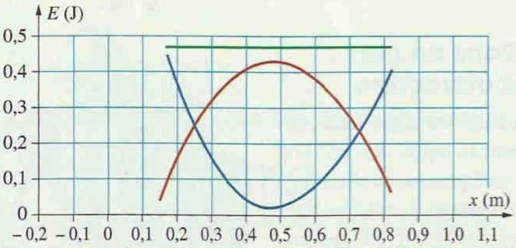
4. Calculer le travail des forces de frottements entre les dates :

a. $t = 0$ s et $t = 1{,}5$ s ;

b. $t = 1{,}5$ s et $t = 3$ s.

12. Un lancer de balle

On a filmé le lancer parabolique d'une balle, puis repéré grâce à un logiciel de pointage, les différentes positions de la balle au cours de sa chute. Un logiciel de traitement a permis de calculer les énergies cinétique, potentielle et mécanique de la balle au cours de son mouvement.



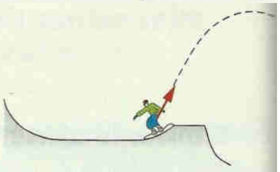
1. Quelles sont les expressions littérales de ces différentes énergies ?

2. Repérer les différentes énergies sur la représentation graphique ci-dessus. Justifier.

3. L'énergie mécanique est-elle conservée ?

14. Back-loop

Lors d'une compétition, un snowboarder quitte la partie ascendante de la rampe à la vitesse de 45 km . h^{-1} et avec un angle de $\alpha = 55°$ par rapport à l'horizontale. Son centre d'inertie décrit ensuite une trajectoire parabolique. On négligera l'action de l'air.



Donnée : accélération de la pesanteur : g = 9,8 m . s^{-2}.

1. a. On considère les coordonnées ϑ_H et ϑ_V des composantes horizontale et verticale du vecteur vitesse $\vec{\vartheta}_G$ du centre d'inertie du snowboarder. Laquelle de ces deux composantes n'est pas modifiée au cours du mouvement de chute libre ? Justifier la réponse.

b. Exprimer l'énergie cinétique E_C du snowboarder en fonction de ϑ_G, puis en fonction de ϑ_V et ϑ_H.

2. Soit z l'altitude du centre d'inertie G du snowboarder par rapport au niveau de décollage.

Exprimer l'énergie mécanique E_M en fonction de l'altitude z et des composantes horizontale et verticale de la vitesse $\vec{\vartheta}_G$ à cette altitude.

3. On considère deux altitudes z_1 et z_2 du centre d'inertie du snowboarder, et ϑ_{V1} et ϑ_{V2} les coordonnées des composantes verticales correspondantes du vecteur $\vec{\vartheta}_G$.

a. Appliquer la loi de conservation de l'énergie mécanique pour trouver une relation entre z_1, z_2, ϑ_{V1} et ϑ_{V2}.

b. Quelle est la hauteur maximale atteinte par le snowboarder ?

16. Pistolet à fléchettes

Un élève veut étudier le mouvement vertical de la fléchette d'un pistolet. Le ressort de ce pistolet a une constante de raideur $k = 150$ N . m^{-1}. L'élève le comprime de 10 cm. La masse m de la fléchette vaut 10 g.

On supposera que l'air n'a aucune action sur la fléchette et que les transferts d'énergie se font sans perte.

1. Quelle est l'énergie potentielle élastique emmagasinée par le ressort lorsqu'il est comprimé ?

2. Quelle est la vitesse de la fléchette lorsque le ressort reprend sa longueur à vide ?

3. Quelle est l'altitude maximale atteinte par la fléchette ?

4. En réalité, la fléchette ne s'élève que d'une hauteur de 5,0 m à cause des frottements dus à l'air.

a. Calculer la valeur du travail de la force de frottements.

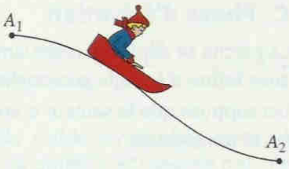
b. En déduire la valeur moyenne de cette force.

17. Ça monte !

À quelle vitesse initiale devrait être lancé verticalement un objet de masse 800 g pour atteindre une hauteur de 20 m si la force de frottement exercée par l'air sur l'objet peut être considérée comme constante, de valeur 1,2 N ?

18. Jeu de neige

Un enfant descend une pente verglacée sur sa luge. Les forces de frottement exercées par la glace et par l'air sur le système {enfant, luge} sont supposées négligeables.



1. a. Faire l'inventaire des forces appliquées au système.

b. Représenter ces forces sur un schéma en précisant leurs orientations.

c. Ces forces sont-elles constantes ?

2. Exprimer le travail de ces forces pour un trajet A_1A_2 du centre d'inertie G du système.

3. Appliquer le théorème de l'énergie cinétique pour exprimer la variation d'énergie cinétique du système en fonction du travail des forces appliquées au système.

4. Montrer que l'énergie mécanique du système se conserve.

5. La vitesse en A_1 du système est de 3 km . h^{-1}. Quelle est la vitesse en A_2 si la différence d'altitude entre A_1 et A_2 est de 10 m ?

20. Un jeu de force

Pour mesurer « sa force » à la fête foraine, Sophie lance un gros palet de masse m. Elle le lance, avec une vitesse ϑ_0, d'un point A d'un plan incliné d'un angle α par rapport à l'horizontale vers un point B situé plus haut.

1. On néglige les frottements. Exprimer, puis calculer, la distance parcourue par le palet sur le plan incliné avant qu'il ne commence à redescendre.

2. En réalité, le palet ne parcourt que la distance $AB = 2{,}50$ m. Expliquer cette différence.

Données : $m = 5{,}0$ kg ; $\vartheta_0 = 5{,}0$ m . s^{-1} ; g = 10,0 m . s^{-2} ; $\alpha = 20{,}0°$.

22. Le saut à l'élastique sans risque

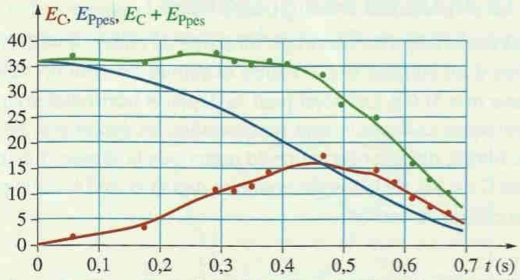
À l'extrémité d'un élastique de masse négligeable, de longueur à vide $\ell_0 = 2{,}00$ m, on accroche une balle de masse $m = 0{,}76$ kg.

L'autre extrémité de l'élastique est fixée à une hauteur de 4,70 m du sol. On lâche la balle, sans vitesse initiale, de cette hauteur à un instant $t = 0$ s.

L'exploitation d'une vidéo de cette chute donne les graphiques ci-dessous.

Les énergies sont exprimées en joule.

On négligera les effets de l'air sur la balle.



1. a. Rappeler les expressions littérales des énergies potentielle de pesanteur, cinétique et mécanique de la balle.

b. Donner leur valeur à la date $t = 0$ s. En déduire la référence choisie pour l'énergie potentielle de pesanteur.

2. a. Tant que l'élastique n'est pas tendu, comment qualifier le mouvement de chute de la balle ?

b. Que peut-on dire de la valeur de l'énergie mécanique ?

c. Le document permet-il de confirmer cette affirmation ?

3. Calculer les valeurs des énergies cinétique et potentielle de pesanteur de la balle lorsque l'élastique a pour longueur ℓ_0.

4. a. Déterminer graphiquement la date à laquelle l'élastique a pour longueur ℓ_0 ? Justifier.

b. En déduire graphiquement les valeurs de E_C et $E_{P\,\text{pes}}$. Les comparer à celles calculées à la question **3.**

5. Lorsque la longueur ℓ de l'élastique est supérieure à ℓ_0, une autre forme d'énergie intervient.

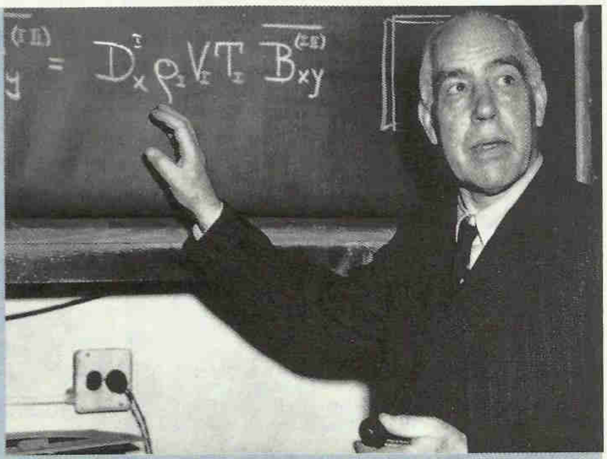
a. Quelle est cette énergie ?

b. En supposant que l'énergie mécanique totale se conserve, déterminer les valeurs des différentes énergies à la date $t = 0{,}60$ s.

Physique 15 : Ouverture au monde quantique

Activités préparatoires

A. Les insuffisances du modèle planétaire



$D_x \rho_z V T_z B_{xy}$

En 1913, Niels Bohr (prix Nobel de physique en 1922), stagiaire au laboratoire de Ernest Rutherford (prix Nobel de chimie en 1908), remet en cause le modèle planétaire :

« Si les atomes sont des systèmes planétaires, ils doivent être extrêmement sensibles aux collisions et autres perturbations. Or c'est tout le contraire qui apparaît : chauffés ou bombardés, avec une énergie pas trop grande, les atomes ne subissent aucune modification. »

« Comment expliquer aussi l'identité des atomes d'une matière donnée ? Pourquoi des atomes d'or, provenant de minerais extraits en Asie et en Amérique et traités de manières très différentes, sont parfaitement identiques et complètement indépendants de leur histoire passée ? »

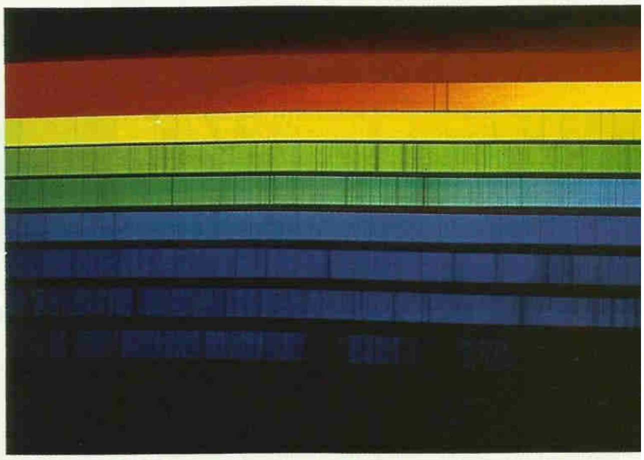
Bohr repense le modèle de Rutherford qui lui permettra aussi d'interpréter les spectres. Il ne remet pas en cause l'interaction électromagnétique, mais affirme qu'à chaque orbite électronique est attachée une énergie déterminée. L'énergie d'un atome ne peut prendre que certaines valeurs discrètes, bien définies : il existe ainsi des états quantiques déterminés, impossibles à décrire selon les lois de la physique newtonienne ; ces états rendent compte de la stabilité des atomes, de leurs caractères et propriétés spécifiques.
Dans les conditions « normales », c'est le mode de plus basse énergie qui prévaut ; on a alors une configuration stable, appelée état fondamental. Tout changement n'est possible qu'en fournissant une quantité d'énergie suffisante...

D'après *La révolution des quanta*, Victor Weisskopf, Hachette, Questions de Science, 1989.

1. *Citer deux insuffisances du modèle planétaire de l'atome.*
2. *Qu'est-ce qui différencie le modèle atomique de **Bohr** de celui de **Rutherford** ?*

> *Voir § 1.2 et 2.3 du cours, p. 334 et 336, et exercice 17, p. 349*

B. Le spectre du Soleil



La surface de la photosphère du Soleil dont la température est relativement basse par rapport à celle du cœur, de l'ordre de 6 000 °C, émet, comme tout corps chaud, un spectre continu.
Ce spectre est cependant strié de raies noires correspondant aux radiations absentes caractéristiques des éléments chimiques présents dans la photosphère.

1. *Qu'est-ce qu'un spectre continu ?*
2. *Que montre la présence des raies noires ?*

> *Voir § 3.1 du cours, p. 338, et exercice 5, p. 346*

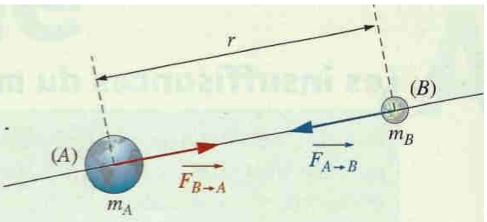
Les systèmes microscopiques obéissent-ils aux mêmes lois que les systèmes macroscopiques ?

Physique 15 : Ouverture au monde quantique

1. Les prévisions de la mécanique de NEWTON

En classe de Première, nous avons vu que quatre interactions fondamentales régissent le monde : l'interaction gravitationnelle, l'interaction électrique, l'interaction forte et l'interaction faible.

Les deux premières interactions permettent d'interpréter et de prévoir les **mouvements des systèmes macroscopiques.**



Doc. 1 *Interaction gravitationnelle :* $\vec{F}_{A\to B} = -\vec{F}_{B\to A}$.

1.1 Les interactions gravitationnelles et électriques

> Interaction gravitationnelle

Entre deux masses m_A et m_B, les forces d'interaction gravitationnelle sont **[Doc. 1]** :

- toujours attractives ;
- de valeur proportionnelle aux masses ;
- de valeur inversement proportionnelle au carré de la distance ;

$$F = G \cdot \frac{m_A \cdot m_B}{r^2}$$

G est la constante universelle de gravitation de valeur $6{,}7 \times 10^{-11}$ N . m². kg⁻².

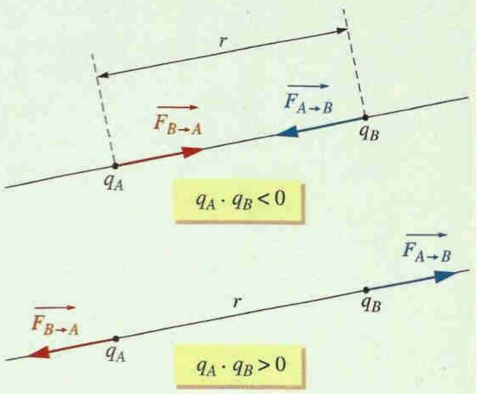
> Interaction électrique

Entre deux charges q_A et q_B, les forces d'interaction électrique sont **[Doc. 2]** :

- attractives ou répulsives ;
- de valeur proportionnelle aux charges ;
- de valeur inversement proportionnelle au carré de la distance ;

$$F = k \cdot \frac{|q_A| \cdot |q_B|}{r^2}$$

avec $k = 9{,}0 \times 10^2$ N . m². C⁻².


r
$\overrightarrow{F_{A\to B}}$
$\overrightarrow{F_{B\to A}}$
q_B
q_A
$q_A \cdot q_B < 0$
$\overrightarrow{F_{A\to B}}$
$\overrightarrow{F_{B\to A}}$
r
q_B
q_A
$q_A \cdot q_B > 0$

Doc. 2 *Interaction électrique :* $\vec{F}_{A\to B} = -\vec{F}_{B\to A}$.
a) q_A *et* q_B *sont de signes opposés : attraction ;*
b) q_A *et* q_B *sont de même signe : répulsion.*

> Analogie entre les forces gravitationnelle et électrique [Doc. 1 et 2] :

- Leur droite d'action joint les corps en interaction.
- Leur valeur est proportionnelle à $\frac{1}{r^2}$, r représentant la distance séparant les deux corps en interaction.

Elles sont dites **forces newtoniennes.**

1.2 La mécanique de NEWTON appliquée à l'atome

Le **monde microscopique** est le domaine de l'infiniment petit, celui des atomes.

Dans un atome, l'interaction électrique est toujours prépondérante devant l'interaction gravitationnelle. C'est l'interaction électrique qui devrait régir le mouvement des électrons autour du noyau, comme l'interaction gravitationnelle régit le mouvement des satellites autour de la Terre, et des planètes autour du Soleil **[Doc. 3]**.

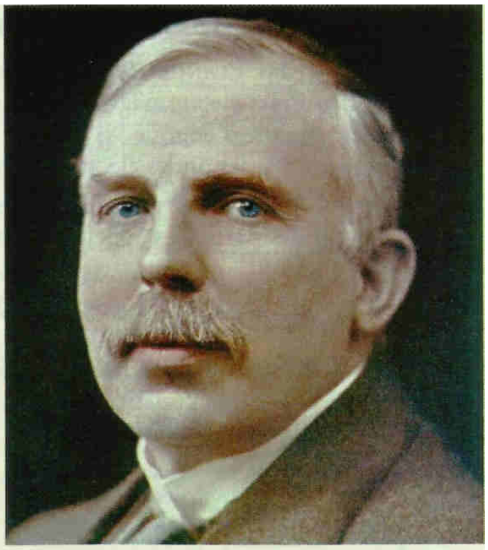
En 1911, en utilisant l'analogie formelle entre les forces d'interaction gravitationnelle et les forces électriques (forces newtoniennes), Ernest RUTHERFORD élabore un modèle planétaire de l'atome **[Doc. 4 et 5]** (voir l'*activité préparatoire A*, page 333).

Doc. 3 *L'interaction gravitationnelle régit le mouvement des satellites autour de la Terre.*

La loi de la gravitation appliquée à un satellite permet de prévoir un mouvement circulaire (ou elliptique). L'énergie mécanique du satellite, somme de son énergie cinétique et de son énergie potentielle, peut varier de façon continue. Toutes les trajectoires sont donc possibles. Il devrait donc en être de même pour l'énergie d'un électron en mouvement autour d'un noyau.

Le modèle de RUTHERFORD, utilisant la mécanique de NEWTON, permet-il d'interpréter l'énergie émise par les atomes et mise en évidence par les spectres atomiques ?

> Pour s'entraîner : Ex. 1



Doc. 4 *Ernest RUTHERFORD (1871-1937), prix Nobel de chimie en 1908.*

2. Les limites de la mécanique newtonienne

2.1 Étude du spectre d'émission de l'atome d'hydrogène

L'atome d'hydrogène, constitué d'un seul proton et d'un seul électron, est le plus simple des atomes. Étudions la lumière émise par une lampe à hydrogène.

Activité 1

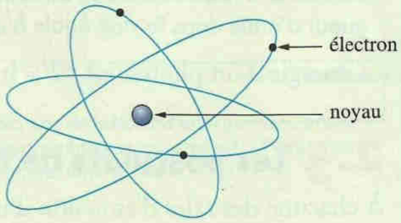
Comment interpréter le spectre d'émission de l'hydrogène ?

Analyser, avec un prisme ou un réseau, la lumière émise par une lampe à hydrogène.

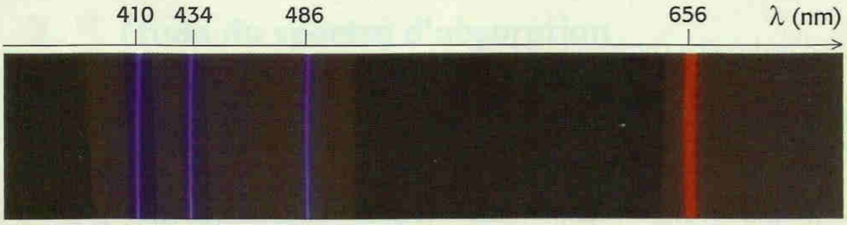
Décrire le spectre.

> Observation

Nous observons un spectre de raies d'émission **[Doc. 6]**. Seules sont émises des radiations de longueurs d'onde particulières.



Doc. 5 *Modèle planétaire, de RUTHERFORD, d'un atome.*



Doc. 6 *Spectre de raies d'émission de l'atome d'hydrogène.*

> Interprétation

Dans la lampe, de l'énergie électrique est transférée aux atomes d'hydrogène. Les atomes possédant un surplus d'énergie sont dans un **état excité**, donc dans un état instable. Ils se désexcitent pour retrouver une énergie plus basse et donc un état plus stable en émettant de l'énergie lumineuse.

Le fait que l'on observe un spectre de raies, et non un spectre continu, montre que les longueurs d'onde, et donc les fréquences des radiations émises, ne peuvent prendre que des **valeurs discrètes**. On dit que les fréquences sont **quantifiées**.

Discrètes : en opposition à « continues ».

Comment déterminer l'énergie de l'atome à partir des fréquences des radiations émises ?

2.2 Le modèle du photon

En 1900, Max PLANCK **[Doc. 7]** émet l'hypothèse que la lumière, comme toutes les ondes électromagnétiques, transporte de l'énergie par « paquets », appelés **quanta d'énergie**. Il postule alors la **quantification de l'énergie** transportée par les ondes électromagnétiques.

En 1905, Albert EINSTEIN émet l'hypothèse que ces quanta d'énergie sont portés par des particules appelées **photons**.

Les photons sont des corpuscules de masse nulle, non chargées, se propageant à la vitesse de la lumière, $c = 3{,}00 \times 10^8\ m \cdot s^{-1}$, dans le vide.

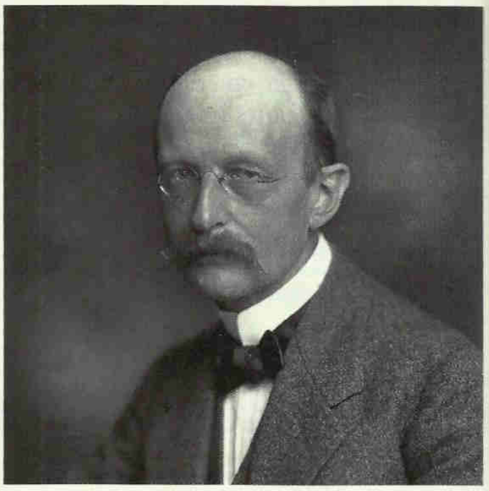
Une onde électromagnétique, de fréquence ν et de longueur d'onde dans le vide λ, est constituée de photons. L'énergie de chaque photon est donnée par la relation :

$$E = h \cdot \nu = \frac{h \cdot c}{\lambda}.$$

L'énergie E s'exprime en joule (J), la fréquence ν en hertz (Hz) et la longueur d'onde λ en mètre (m).
La constante h est appelée constante de PLANCK; $h = 6{,}626 \times 10^{-34}$ J . s.

Le joule étant une unité inadaptée à la valeur de l'énergie d'un photon, on utilise couramment l'électronvolt (eV) :

$$1\ eV = 1{,}60 \times 10^{-19}\ J.$$



Doc. 7 *Max PLANCK (1858-1947), prix Nobel de physique en 1918.*

Exercice d'entraînement 1

Calculer, en joule puis en électronvolt, l'énergie d'un photon associé à la radiation bleue du spectre de l'hydrogène, de longueur d'onde dans le vide égale à 486 nm.

L'énergie d'un photon est : $E = h \cdot \nu = \frac{h \cdot c}{\lambda}$.

Numériquement, en joule :

$$E = \frac{6{,}63 \times 10^{-34} \times 3{,}00 \times 10^8}{486 \times 10^{-9}} = 4{,}09 \times 10^{-19}\ J.$$

En électronvolt : $E = \frac{4{,}09 \times 10^{-19}}{1{,}60 \times 10^{-19}} = 2{,}56$ eV.

2.3 Les postulats de BOHR

À chacune des raies d'émission d'un atome d'hydrogène correspondent des photons d'énergie donnée par : $E = h \cdot \nu = \frac{h \cdot c}{\lambda}$.

L'énergie de l'atome ne peut donc prendre que certaines valeurs discrètes, c'est-à-dire bien déterminées.

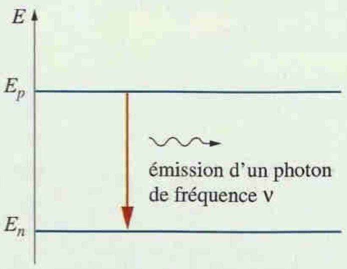
En 1913, Niels BOHR, élève de Ernest RUTHERFORD, énonce les postulats qui permettent d'interpréter les raies du spectre de l'atome d'hydrogène (voir l'*activité préparatoire A*, page 333) :

- **Les variations d'énergie de l'atome sont quantifiées.**
- **L'atome ne peut exister que dans certains états d'énergie bien définis; chaque état est caractérisé par un niveau d'énergie.**
- **Un photon de fréquence ν est émis lorsque l'atome se désexcite en effectuant une transition d'un niveau d'énergie E_p vers un niveau inférieur E_n tel que [Doc. 8] :**

$$E_p - E_n = h \cdot \nu.$$

Ainsi, contrairement à l'énergie d'un système {planète, satellite}, l'énergie d'un atome d'hydrogène correspondant au système {proton, électron} ne peut pas varier continûment; elle ne peut prendre que des valeurs discrètes.

1 eV = 1,60 × 10^-19 J



Doc. 8 *Désexcitation d'un atome et émission d'un photon de fréquence ν donnée par : $E_p - E_n = h \cdot \nu$.*

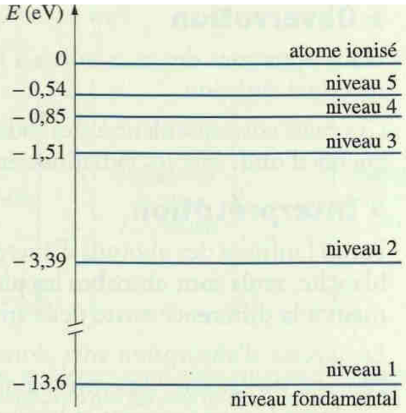
Le modèle planétaire de l'atome n'est pas satisfaisant.
La mécanique newtonienne n'est pas adaptée à l'étude des atomes.

2.4 Le diagramme énergétique de l'atome d'hydrogène

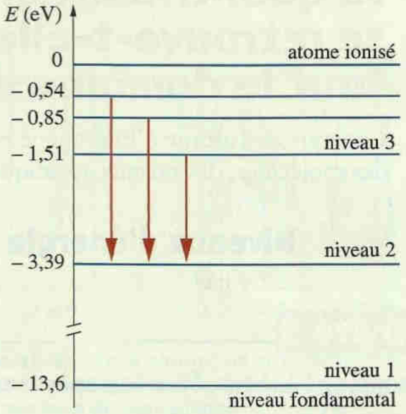
D'après les postulats de N. Bohr, les variations d'énergie de l'atome d'hydrogène sont quantifiées. En prenant un état de référence (état d'énergie nulle), on en déduit les énergies des autres états.

Le **document 9** est appelé **diagramme énergétique** de l'atome d'hydrogène. L'état de référence correspond à l'état d'excitation maximale : celui de l'atome ionisé (proton et électron immobiles, séparés d'une distance infinie) dont l'énergie est prise égale à zéro. Cet état correspond à une énergie maximale : en effet, il a fallu fournir de l'énergie à l'atome pour l'ioniser. De ce fait, les énergies des autres niveaux sont négatives. Cela n'a aucune importance, car on calcule toujours des variations d'énergie.

Nous verrons, dans les exercices, que seules les premières désexcitations aboutissant au niveau 2 correspondent à des raies dans le domaine du visible **[Doc. 10]**.



Doc. 9 *Diagramme énergétique de l'atome d'hydrogène. L'énergie de référence correspond à l'atome ionisé.*



Doc. 10 *Variations d'énergies de l'atome d'hydrogène correspondant à l'émission de radiations visibles.*

Exercice d'entraînement 2

Calculer la longueur d'onde du photon émis lors de la transition, du niveau 3 vers le niveau 2, de l'atome d'hydrogène.

L'énergie E du photon est égale à $E = E_3 - E_2 = -1{,}51 - (-3{,}39) = 1{,}88$ eV ; soit en joule : $E = 1{,}88 \times 1{,}60 \times 10^{-19} = 3{,}01 \times 10^{-19}$ J.

La longueur d'onde du photon émis se déduit de la relation : $\lambda = \frac{h \cdot c}{E}$.

Numériquement, on trouve $\lambda = 6{,}60 \times 10^{-7}$ m = 661 nm. Cette radiation appartient au domaine visible, elle correspond à la raie rouge du spectre **[Doc. 6]**.

2.5 Étude du spectre d'absorption de l'atome d'hydrogène

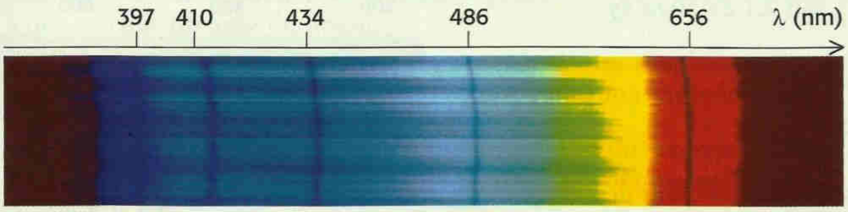
La quantification des niveaux d'énergie de l'atome d'hydrogène permet-elle d'interpréter le spectre d'absorption ?

Activité 2

Comment interpréter le spectre d'absorption de l'hydrogène ?

Le **document 11** a été obtenu en laboratoire en éclairant de l'hydrogène par une lumière blanche, puis en réalisant le spectre de la lumière transmise.

Comparer ce spectre avec celui du ***document 6****.*



Doc. 11 *Spectre d'absorption de l'hydrogène.*

> Observation

Nous observons des raies noires à l'emplacement exact des raies colorées du spectre d'émission.

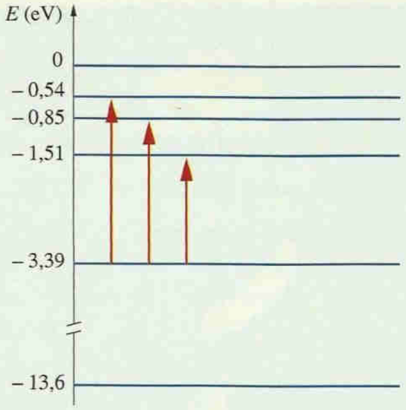
Ces raies correspondent à des radiations absorbées qui ont les mêmes longueurs d'onde que les radiations émises par une lampe à hydrogène.

> Interprétation

Parmi l'infinité des photons d'énergies différentes correspondant à la lumière blanche, **seuls sont absorbés les photons dont l'énergie correspond exactement à la différence entre deux niveaux d'énergie de l'atome.**

Le spectre d'absorption met donc aussi en évidence la quantification de l'énergie de l'atome. Il permet en outre de constater que les transferts d'énergie, entre le rayonnement et la matière, sont quantifiés **[Doc. 12]**.

> *Pour s'entraîner : Ex. 2*



Doc. 12 *Variations de l'énergie de l'atome d'hydrogène correspondant à l'absorption de radiations visibles.*

3. La quantification d'énergie se retrouve-t-elle dans tout le domaine microscopique ?

L'énergie de l'atome d'hydrogène est quantifiée. L'énergie des autres atomes, des molécules, des noyaux atomiques, est-elle aussi quantifiée ?

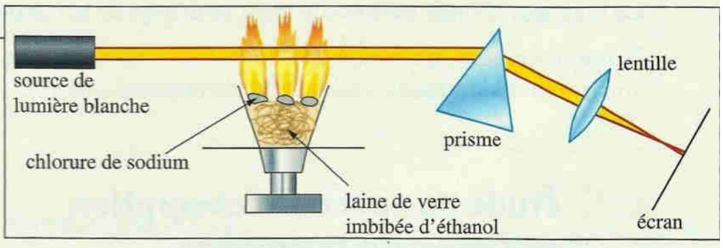
3.1 Niveaux d'énergie des atomes

Activité 3

Comment interpréter les spectres du sodium ?

Réaliser les spectres d'émission et d'absorption du sodium **[Doc. 13]**.

Analyser les spectres.



Doc. 13 *Dispositif expérimental pour obtenir le spectre d'absorption du sodium.*

> Observation

Le spectre d'émission de la vapeur de sodium présente essentiellement une raie jaune orangé, de longueur d'onde dans le vide λ = 589 nm **[Doc. 14a]**.

Le spectre d'absorption de la vapeur de sodium présente une raie noire, correspondant à la même longueur d'onde **[Doc. 14b]**.

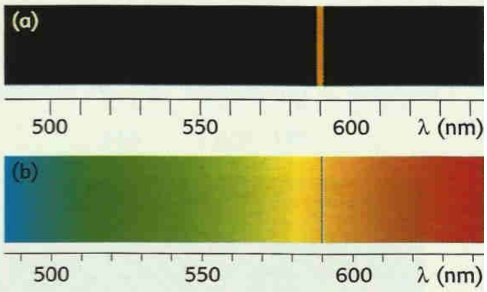
> Interprétation

La radiation de longueur d'onde λ = 589 nm correspond à une différence entre deux niveaux d'énergie E_p et E_n de l'atome de sodium telle que :

$$E_p - E_n = \frac{h \cdot c}{\lambda} = 3{,}38 \times 10^{-19} \text{ J, soit } 2{,}1 \text{ eV}$$ **[Doc. 15]**.

Les niveaux d'énergie affectant les couches électroniques externes d'un atome sont de l'ordre de l'électronvolt (eV) ; les photons émis ou absorbés peuvent être dans le domaine du visible.

L'énergie d'un atome est quantifiée : ses variations sont de l'ordre de l'électronvolt (eV).

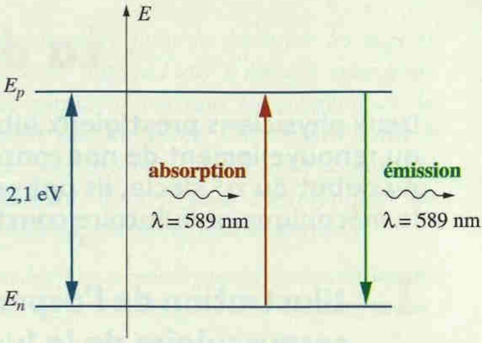


Doc. 14 *Spectre d'émission* **(a)** *et d'absorption* **(b)** *du sodium.*

Tous les atomes d'un même élément chimique ont le même spectre caractéristique de cet élément.

Un spectre d'émission ou d'absorption permet d'identifier un élément chimique.

C'est ainsi qu'en analysant la lumière des étoiles ou des nébuleuses, on détermine leur composition chimique (voir l'*activité préparatoire B*, page 333). On constate que l'Univers est essentiellement constitué d'hydrogène.



Doc. 15 *Mécanisme d'absorption ou d'émission d'un photon par l'atome de sodium : échanges d'énergie quantifiée.*

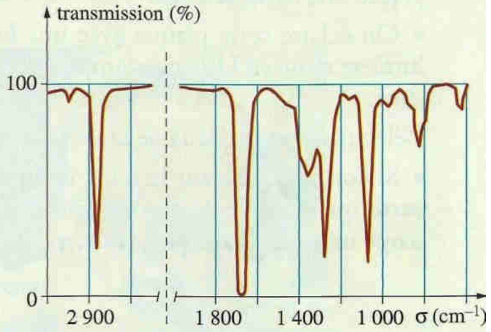
3.2 Niveaux d'énergie des molécules

Le spectre d'absorption d'une molécule **[Doc. 16]** est constitué de raies et de bandes d'absorption. En effet, une molécule étant constituée d'atomes, l'interaction entre les atomes a pour effet de multiplier et d'élargir les niveaux d'énergie.

Les bandes d'absorption se situent très souvent dans l'infrarouge. L'infrarouge n'étant pas visible, pour analyser le spectre, on doit l'enregistrer en utilisant des détecteurs sensibles à ces radiations.

L'énergie d'une molécule est quantifiée.

L'analyse du spectre d'absorption d'une molécule peut permettre d'identifier cette molécule.



Doc. 16 *Spectre d'absorption de la butanone. En abscisse est porté $\sigma = 1/\lambda$ (en cm^{-1}). Un minimum de transmission correspond à un maximum d'absorption. Un pic d'absorption à 2900 cm^{-1} est caractéristique des liaisons C-H et celui vers 1720 cm^{-1} est caractéristique d'une liaison C = O.*

3.3 Niveaux d'énergie des noyaux

En radioactivité, les noyaux fils résultant d'une désintégration radioactive sont souvent dans un état excité. Leur désexcitation s'accompagne de l'émission de photons de grande énergie (rayonnement γ).

Les énergies de ces photons sont caractéristiques des noyaux émetteurs.

Comme l'atome, le noyau possède des niveaux d'énergie quantifiés.

L'énergie d'un noyau est quantifiée. Les variations d'énergie dans le noyau sont de l'ordre du mégaélectronvolt (MeV) [Doc. 17].

Pour s'entraîner : Ex. 5 et 6

4. À quoi s'applique la mécanique quantique ?

La mécanique newtonienne ne permet pas d'interpréter la quantification de l'énergie des atomes, ni celle des molécules et des noyaux. Une nouvelle théorie, appelée **mécanique quantique**, permet d'interpréter cette quantification.

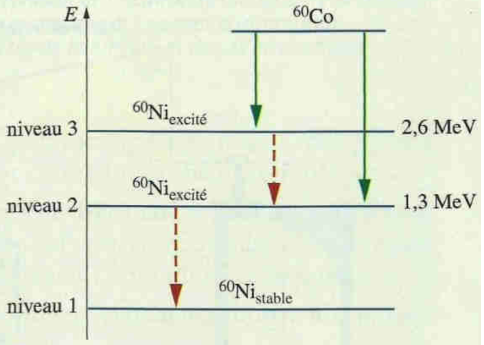
En mécanique quantique, les photons sont un des aspects de la lumière, l'aspect corpusculaire. La lumière n'est ni une onde, ni un ensemble de particules. Elle est en fait les deux à la fois : c'est la dualité onde-corpuscule.

En mécanique quantique, la notion de trajectoire n'a pas de sens : il est, par exemple, seulement possible de calculer la probabilité de trouver l'électron à une certaine distance du noyau.

La mécanique quantique est *probabiliste* et non *déterministe* contrairement à la mécanique newtonienne.

La mécanique de NEWTON est adaptée au domaine du macroscopique.
La mécanique quantique est adaptée au domaine microscopique.

Pour s'entraîner : Ex. 9



Doc. 17 *Niveaux d'énergie du noyau de nickel. Lors de la désintégration β^- d'un noyau de cobalt, il se forme un noyau de nickel dans un état excité. Les variations d'énergie sont de l'ordre du MeV.*

Exercices du chapitre Physique 15 : Ouverture au monde quantique

Applications directes

Connaître les prévisions de la mécanique newtonienne

(§ 1 du cours)

1. Connaître les interactions newtoniennes

1. a. Citer deux interactions newtoniennes en $\frac{1}{r^2}$.

b. Exprimer les lois de forces qui modélisent ces interactions.

2. Répondre par vrai ou faux aux affirmations suivantes :

a. La loi de la gravitation universelle permet d'interpréter la structure du système solaire.

b. L'énergie d'un satellite peut varier continûment.

c. D'après la loi de Coulomb, il existe des interactions attractives entre le noyau d'un atome et les électrons de cet atome.

d. Dans un atome, les forces électriques entre le noyau et les électrons sont négligeables devant les forces de gravitation.

Connaître les limites de la mécanique newtonienne

(§ 2 du cours)

2. Montrer les limites de la mécanique de Newton

Le noyau d'un atome de lithium est noté $^{6}_{3}\mathrm{Li}$.

1. a. Quelle est la composition de cet atome ?

b. D'un point de vue énergétique, que permet de prévoir la mécanique de Newton appliquée au modèle planétaire de cet atome ?

2. Le spectre de la lumière émise par un atome de lithium ne comporte que quelques raies correspondant à des radiations de longueurs d'onde précises. Que peut-on en conclure ?

Quantification d'énergie dans le domaine microscopique

(§ 3 du cours)

3. Savoir utiliser la relation donnant l'énergie d'un photon

1. L'un des photons, émis par une lampe au mercure, a pour longueur d'onde dans le vide $\lambda = 546$ nm. SOS

a. Calculer sa fréquence.

b. Calculer son énergie en joule, puis en eV.

2. L'un des photons émis par une lampe au sodium a une énergie $E = 2{,}11$ eV.

a. Calculer cette énergie en joule.

b. Calculer la longueur d'onde, dans le vide, de la radiation correspondante.

Données :

$c = 3{,}00 \times 10^{8}\ \mathrm{m\,.\,s^{-1}}$; $1\ \mathrm{eV} = 1{,}60 \times 10^{-19}\ \mathrm{J}$; $h = 6{,}63 \times 10^{-34}\ \mathrm{J\,.\,s}$.

4. Calculer un nombre de photons

La radiation monochromatique d'un laser à dioxyde de carbone a une longueur d'onde dans le vide $\lambda = 10{,}6$ µm. La puissance émise est $\mathcal{P} = 0{,}10$ W. SOS

1. Calculer la fréquence de cette radiation.

2. Calculer, en joule puis en électronvolt, l'énergie d'un photon associé à la radiation.

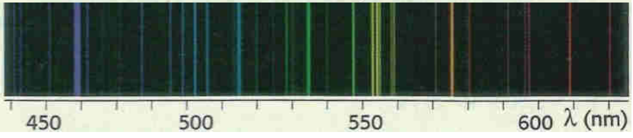
3. Calculer le nombre de photons émis, chaque seconde, par ce laser.

Données :

$c = 3{,}00 \times 10^{8}\ \mathrm{m\,.\,s^{-1}}$; $1\ \mathrm{eV} = 1{,}60 \times 10^{-19}\ \mathrm{J}$; $h = 6{,}63 \times 10^{-34}\ \mathrm{J\,.\,s}$.

5. Interpréter un spectre d'émission

Le spectre d'émission de l'atome de mercure comporte de nombreuses raies visibles. Certaines sont représentées ci-dessous.



1. a. Expliquer pourquoi un tel spectre est qualifié de spectre de raies.

b. Que prouve ce spectre concernant l'énergie de l'atome ?

2. a. Calculer, en joule puis en eV, l'énergie des photons associés à la radiation de longueur d'onde $\lambda = 577$ nm.

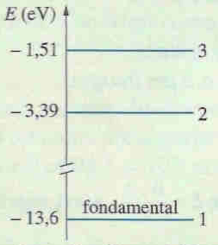
b. Ce spectre comporte-t-il une raie visible correspondant à des photons d'énergie égale à 2,39 eV ?

Données :

$c = 3{,}00 \times 10^{8}\ \mathrm{m\,.\,s^{-1}}$; $1\ \mathrm{eV} = 1{,}60 \times 10^{-19}\ \mathrm{J}$; $h = 6{,}63 \times 10^{-34}\ \mathrm{J\,.\,s}$.

6. Exploiter un diagramme énergétique

Une partie du diagramme énergétique simplifié de l'atome d'hydrogène est représentée ci-dessous.



1. a. Qu'appelle-t-on niveau fondamental ?

b. Quel est le niveau couramment choisi comme référence d'énergie ? Quelle est la valeur de son énergie ?

c. Quelle est l'énergie à fournir à un atome d'hydrogène pour l'ioniser, si celui-ci se trouve au niveau fondamental ?

2. a. Calculer la longueur d'onde de la radiation correspondant à une transition du niveau 3 vers le niveau 2.

b. Cette radiation est-elle émise ou absorbée ?

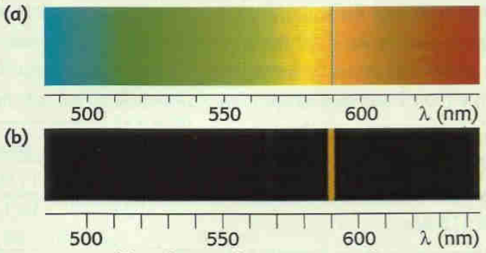
3. Reprendre les mêmes questions pour une transition du niveau 1 vers le niveau 2.

Données :

$c = 3{,}00 \times 10^{8}\ \mathrm{m\,.\,s^{-1}}$; $1\ \mathrm{eV} = 1{,}60 \times 10^{-19}\ \mathrm{J}$; $h = 6{,}63 \times 10^{-34}\ \mathrm{J\,.\,s}$.

7. Différencier des spectres

Les spectres ci-dessous ont été obtenus avec du sodium.



1. Comment qualifier chacun de ces spectres ?

2. a. Quelles sont les longueurs d'ondes des radiations absorbées par le sodium ?

b. Les comparer aux longueurs d'ondes des radiations émises.

c. Calculer l'énergie des photons correspondant aux radiations émises.

Données :

$c = 3{,}00 \times 10^{8}\ \mathrm{m\,.\,s^{-1}}$; $1\ \mathrm{eV} = 1{,}60 \times 10^{-19}\ \mathrm{J}$; $h = 6{,}63 \times 10^{-34}\ \mathrm{J\,.\,s}$.

Étudier la mécanique quantique

(§ 4 du cours)

9. Décrire la lumière

Richard Feynman (1918-1988) est un physicien américain qui a joué un rôle très important dans la connaissance du photon. Il a obtenu pour cela le prix Nobel en 1965.

Le texte ci-dessous est une célèbre citation de ce grand professeur de physique. Il illustre les connaissances du début du XX$^{\mathrm{e}}$ siècle au sujet de la lumière.

« ... À cette époque, la lumière était une onde les lundis, mercredis et vendredis et un ensemble de particules les mardis, jeudis et samedis. Restait le dimanche pour réfléchir à la question... »

1. Comment appelle-t-on ce que Feynman désigne par « particules » ?

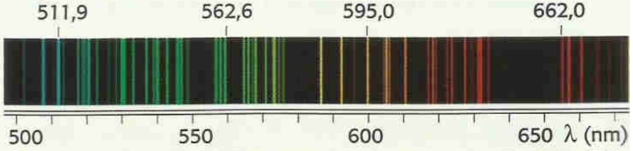
2. Quelles grandeurs physiques sont communes à une onde électromagnétique et aux « particules » évoquées dans ce texte ?

3. Citer une expérience permettant de mettre en évidence le caractère ondulatoire de la lumière.

Utilisation des acquis

11. Spectre de l'iode

Le spectre de l'iode est donné ci-dessous.



1. Ce spectre est-il un spectre d'émission ou un spectre d'absorption ?

2. Calculer, en joule, les énergies des photons associés aux radiations dont les longueurs d'onde sont indiquées sur le spectre.

Données :

$c = 3,00 \times 10^{8}$ m . s^{-1} ; 1 eV $= 1,60 \times 10^{-19}$ J ; $h = 6,63 \times 10^{-34}$ J . s.

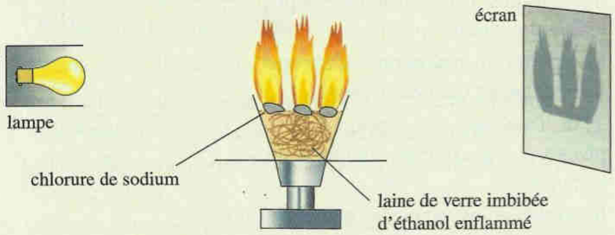
12. Les spectres du sodium

1. Le spectre d'une lampe au sodium comporte une radiation visible. Dans l'air, la longueur d'onde de cette radiation est $\lambda = 589$ nm.

a. Quelle est la couleur de cette radiation ?

b. Pourquoi précise-t-on « dans l'air » pour la valeur de la longueur d'onde ?

2. On réalise l'expérience schématisée ci-dessous.

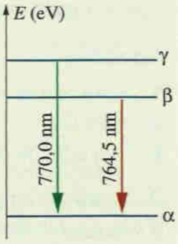


Avec une lampe à incandescence, l'écran est uniformément éclairé. En utilisant la lampe à vapeur de sodium, on observe, sur l'écran, l'ombre de la flamme (voir schéma ci-dessus).

a. Quel phénomène est responsable de l'absence de lumière derrière la flamme ?

b. Quelle est la longueur d'onde de la radiation absorbée par les éléments chimiques contenus dans la flamme ?

13. Un doublet du potassium



Une partie du diagramme énergétique du potassium est représentée ci-contre. Sur ce diagramme, on a représenté trois niveaux notés α, β et γ. Le niveau α est le niveau fondamental. L'énergie d'ionisation de l'atome de potassium est égale à 4,34 eV, l'état ionisé est choisi comme référence d'énergie.

1. Quelle est la valeur de l'énergie E_α du niveau fondamental ?

2. a. Calculer l'énergie de la radiation associée à la transition entre les niveaux α et β.

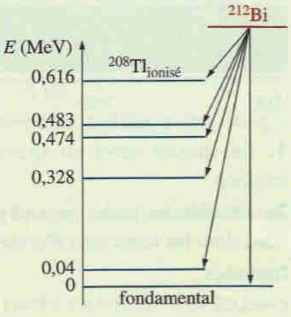
b. Faire de même pour la transition entre les niveaux α et γ.

3. Quelles sont les valeurs des énergies des niveaux α et β ?

Données :

$c = 3,00 \times 10^{8}$ m . s^{-1} ; 1 eV $= 1,60 \times 10^{-19}$ J ; $h = 6,63 \times 10^{-34}$ J . s.

14. Étude énergétique d'une désintégration



Le bismuth 212, ^{212}Bi, est radioactif de type α. Il se désintègre en thallium 208.

Le diagramme énergétique ci-contre représente le niveau d'énergie du noyau père, de bismuth, et ceux du noyau fils.

1. Quel niveau est choisi pour référence de l'énergie ?

2. Écrire l'équation de la désintégration ^{212}Bi.

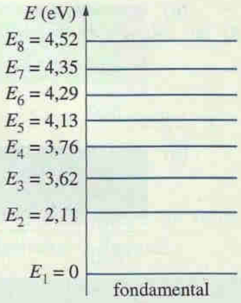
3. a. Calculer la plus grande longueur d'onde des rayons γ émis lors de la désexcitation du noyau fils.

b. Faire de même pour la plus courte longueur d'onde.

Données :

$c = 3,00 \times 10^{8}$ m . s^{-1} ; 1 eV $= 1,60 \times 10^{-19}$ J ; $h = 6,63 \times 10^{-34}$ J . s.

15. Du spectre aux transitions



Le spectre d'émission du sodium comporte quelques raies dans le domaine visible. La plus intense est le « doublet du sodium » (voir l'*exercice* 7) que l'on peut considérer comme une raie unique dont la longueur d'onde dans le vide est égale à 589 nm. Les longueurs d'onde des autres raies visibles sont : 515 nm, 569 nm et 615 nm.

La figure ci-contre représente une partie du diagramme d'énergie simplifié du sodium.

1. Construire un tableau de valeur indiquant les diverses longueurs d'onde des quatre radiations citées dans le texte, et les énergies des photons correspondants.

2. Retrouver, sur le diagramme d'énergie, les transitions correspondant à ces radiations.

Données :

$c = 3,00 \times 10^{8}$ m . s^{-1} ; 1 eV $= 1,60 \times 10^{-19}$ J ; $h = 6,63 \times 10^{-34}$ J . s.

16. Constante de RYDBERG

Dans le spectre de l'hydrogène, la série de LYMAN est l'ensemble des radiations émises lors du retour de l'atome sur le niveau fondamental. En prenant l'atome ionisé comme état d'énergie nulle, les valeurs E_n des énergies des divers niveaux sont données par $E_n = -\frac{E_0}{n^2}$, n étant un entier supérieur ou égal à 1 et avec $E_0 = 13,6$ eV.

1. a. Calculer les énergies des niveaux caractérisés par n inférieur ou égal à 5.

b. Représenter ces niveaux sur un diagramme d'énergie.

c. Quelle est l'énergie d'ionisation de l'atome d'hydrogène ? Quelle est l'énergie du niveau fondamental ?

d. Calculer la plus grande et la plus petite longueur d'onde des radiations de la série de LYMAN.

2. Les longueurs d'ondes des transitions entre les niveaux d'énergie p et q de l'atome d'hydrogène sont telles que $\frac{1}{\lambda_{pq}} = R_H \cdot \left(\frac{1}{p^2} - \frac{1}{q^2}\right)$ où R_H est la constante de RYDBERG, p et q étant deux entiers supérieurs ou égaux à 1 et différents l'un de l'autre.

a. Établir l'expression littérale de la constante de RYDBERG en fonction de c, h et E_0.

b. Calculer, en unité du système international, la valeur numérique de R_H.

c. En utilisant le résultat précédent, calculer la plus grande et la plus petite longueur d'onde des radiations de la série de LYMAN.

Données :

$c = 3,00 \times 10^{8}$ m . s^{-1} ; 1 eV $= 1,60 \times 10^{-19}$ J ; $h = 6,63 \times 10^{-34}$ J . s.

17. Les interactions newtoniennes

Un atome d'hydrogène, dont le noyau est noté ${}^{1}_{1}H$, est constitué d'un proton et d'un électron.

1. Quelles interactions, dites newtoniennes, permettent d'interpréter et de prévoir les mouvements des corps macroscopiques ?

2. Pourquoi ces interactions présentent-elles des analogies ?

3. a. Sans souci d'échelle, représenter, sur un schéma, les forces qui, dans l'atome d'hydrogène, correspondent à ces interactions.

b. Calculer les valeurs de chacune de ces forces.

c. Comparer les valeurs obtenues et conclure.

Données :

$m_e = 9,11 \times 10^{-31}$ kg ;
$m_p = 1,67 \times 10^{-27}$ kg ;
$e = 1,60 \times 10^{-19}$ C ;
$G = 6,7 \times 10^{-11}$ N . m^2 . kg^{-2} ;
$k = 9,0 \times 10^{9}$ N . m^2 . C^{-2} ;
distance moyenne entre le proton et l'électron dans l'atome d'hydrogène : $d = 50$ pm.

Chimie 2 : Transformations lentes ou rapides ?

1. Qu'est-ce qu'une réaction d'oxydoréduction ?

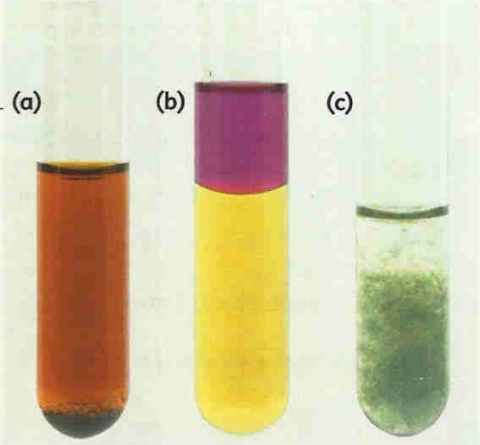
La plupart des réactions mises en œuvre dans les *chapitres 2, 3* et *4* étant des réactions d'oxydoréduction, quelques rappels de cours de Première S sont nécessaires.

1.1 Un exemple de réaction d'oxydoréduction

Activité 1

Comment définir un couple oxydant / réducteur ?

- Introduire environ 1 mL de solution de chlorure de fer (III), Fe^{3+} (aq) + 3 Cl^- (aq), dans un tube à essai T_1, puis ajouter 3 mL de solution incolore d'iodure de potassium, K^+ (aq) + I^- (aq) ; boucher et agiter. Observer **[Doc. 1a]**.
- Ajouter ensuite 2 mL de cyclohexane ; boucher, agiter puis laisser décanter **[Doc. 1b]**.
- Prélever un peu de la solution constituant la phase inférieure, l'introduire dans un tube à essai T_2 et ajouter goutte à goutte une solution d'hydroxyde de sodium, Na^+ (aq) + HO^- (aq) **[Doc. 1c]**.



Doc. 1 *Tube T_1 après réaction (a) ; après décantation (b). Tube T_2 : précipité d'hydroxyde de fer (II) $Fe(OH)_2$ caractérisant les ions Fe^{2+} (c).*

1. Qu'observe-t-on ? Comment interpréter ces observations ?

2. Quels couples oxydant / réducteur met en jeu cette réaction ?

3. En déduire l'équation de la réaction entre les ions fer (III) et iodure.

> Exploitation

- La coloration rose de la phase organique (phase supérieure du tube T_1) est caractéristique de la présence de diiode I_2. Des molécules de diiode se sont donc formées selon le schéma formel :

$$2\,I^-\,(aq) = I_2\,(aq) + 2\,e^-$$

La couleur du précipité formé dans le tube T_2 montre que les ions fer (II) Fe^{2+} sont présents dans la phase inférieure du tube T_1. Les ions fer (III) ont donc gagné des électrons pour donner des ions fer (II) Fe^{2+} selon le schéma formel :

$$Fe^{3+}\,(aq) + e^- = Fe^{2+}\,(aq)$$

- L'ion fer (III), qui peut **capter un électron**, est donc un **oxydant** : il est réduit en son réducteur conjugué, l'ion fer (II). Ces deux espèces forment le couple oxydant / réducteur : Fe^{3+} (aq) / Fe^{2+} (aq).

L'ion iodure, qui peut **céder un électron**, est donc un **réducteur** : il est oxydé en son oxydant conjugué, le diiode. Ces deux espèces forment le couple oxydant / réducteur : I_2 (aq) / I^- (aq).

- L'équation de la réaction peut être obtenue en combinant les demi-équations d'oxydoréduction, de façon à ce que les ions Fe^{3+} (aq) et I^- (aq) soient les réactifs et que les électrons transférés n'apparaissent pas dans le bilan, car ils n'existent pas en solution aqueuse[1] :

$$\begin{array}{c} 2\,I^-\,(aq) = I_2\,(aq) + 2\,e^- \\ 2 \times [Fe^{3+}\,(aq) + e^- = Fe^{2+}\,(aq)] \\ \hline 2\,Fe^{3+}\,(aq) + 2\,I^-\,(aq) = 2\,Fe^{2+}\,(aq) + I_2\,(aq) \end{array}$$

En Terminale, le signe = remplace la flèche → dans l'écriture des équations des réactions chimiques. La justification de ce choix sera faite au chapitre 5.

---

[1] Pour écrire l'équation d'une réaction d'oxydoréduction, il faut repérer, dans les demi-équations, l'oxydant et le réducteur qui vont réagir et les placer dans le premier membre de chaque égalité.

Il faut éventuellement ajuster les nombres stœchiométriques de ces demi-équations de façon à ce que le nombre d'électrons gagnés par l'oxydant soit égal au nombre d'électrons cédés par le réducteur.

L'équation s'obtient en faisant la somme des demi-équations. Ainsi, aucun électron n'apparaît dans l'équation de la réaction.

1.2. Définitions

Le résultat établi au *paragraphe 1.1* est général.

- **Un oxydant est une espèce susceptible de capter un ou plusieurs électrons ; un réducteur est une espèce susceptible de céder un ou plusieurs électrons.**
- **Un couple d'oxydoréduction Ox / Red est constitué par un oxydant et un réducteur conjugués, c'est-à-dire reliés par une écriture formelle appelée demi-équation d'oxydoréduction :**

$$\mathbf{Ox} + n\,\mathbf{e^- = Red}$$

- **Une réaction d'oxydoréduction met en jeu un transfert d'électrons du réducteur Red_1 d'un couple oxydant / réducteur vers l'oxydant Ox_2 d'un autre couple oxydant / réducteur :**

$$a\,\mathrm{Red}_1 + b\,\mathrm{Ox}_2 = c\,\mathrm{Ox}_1 + d\,\mathrm{Red}_2$$

Par convention, les espèces conjuguées d'un couple d'oxydoréduction sont toujours écrites dans l'ordre :

oxydant / réducteur

1.3. Établissement d'une demi-équation d'oxydoréduction

Les réactions étudiées dans l'*activité préparatoire A*, page 21, constituent des exemples de réaction d'oxydoréduction.

Les ions permanganate MnO_4^- (aq) et manganèse (II) Mn^{2+} (aq) forment le couple oxydant / réducteur :

$$MnO_4^-\,(aq) / Mn^{2+}\,(aq).$$

La demi-équation d'oxydoréduction est plus complexe à établir que celles du *paragraphe 1.1*.

Comme précédemment, cette demi-équation doit respecter la conservation des éléments **[Doc. 2]** et des charges, d'où la méthode suivante :

1. Écrire la demi-équation d'oxydoréduction sous la forme :

$$MnO_4^-\,(aq) + n\,e^- = Mn^{2+}\,(aq)$$

2. Assurer ou vérifier la **conservation de l'élément manganèse** :

$$\mathbf{Mn}O_4^-\,(aq) + n\,e^- = \mathbf{Mn}^{2+}\,(aq)$$

3. Assurer la **conservation de l'élément oxygène** à l'aide de molécules d'eau qui constituent le solvant :

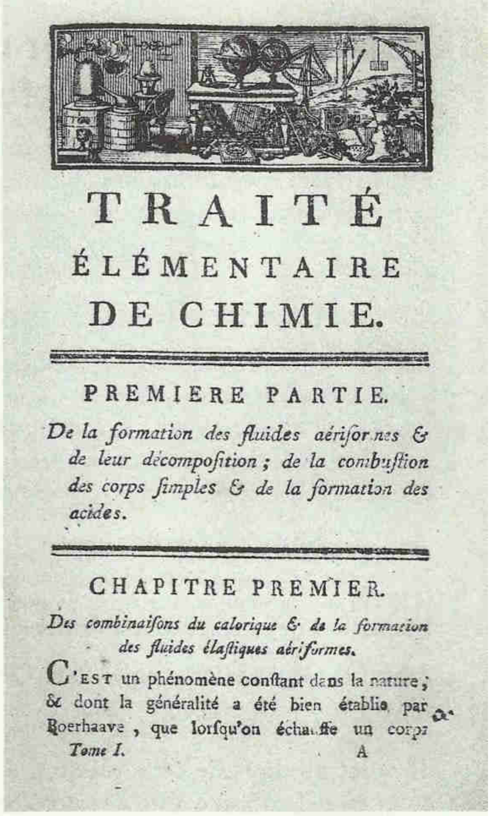
$$Mn\mathbf{O_4^-}\,(aq) + n\,e^- = Mn^{2+}\,(aq) + \mathbf{4}\,H_2\mathbf{O}\,(\ell)$$

4. Assurer la **conservation de l'élément hydrogène** à l'aide d'ions hydrogène hydratés H^+ (aq) :

$$MnO_4^-\,(aq) + \mathbf{8\,H^+}\,(aq) + n\,e^- = Mn^{2+}\,(aq) + \mathbf{4\,H_2}O\,(\ell)$$

5. Assurer la **conservation de la charge** à l'aide d'électrons :

$$MnO_4^-\,(aq) + \mathbf{8}\,H^+\,(aq) + \mathbf{5}\,e^- = Mn^{\mathbf{2+}}\,(aq) + 4\,H_2O\,(\ell)$$



TRAITÉ
ÉLÉMENTAIRE
DE CHIMIE.

PREMIERE PARTIE.

De la formation des fluides aériformes & de leur décompoſition ; de la combuſtion des corps ſimples & de la formation des acides.

CHAPITRE PREMIER.

Des combinaiſons du calorique & de la formation des fluides élaſtiques aériformes.

C'EST un phénomène conſtant dans la nature ; & dont la généralité a été bien établie par Boerhaave, que lorſqu'on échauffe un corps

Tome I. A

Doc. 2 *Dans son « Traité de chimie » paru en 1789, Antoine Lavoisier fait état de ses expériences sur la conservation des éléments et consacre plusieurs chapitres à l'oxydation des métaux.*

Exercice d'entraînement

Oxydations de l'acide oxalique et du dioxyde de soufre

Établir les demi-équations d'oxydoréduction des couples rencontrés dans l'*activité préparatoire A* :

a. SO_4^{2-} (aq) / SO_2 (aq) ; **b.** CO_2 (aq) / $H_2C_2O_4$ (aq).

a. Demi-équation du couple SO_4^{2-} (aq) / SO_2 (aq)

1. SO_4^{2-} (aq) + n e$^-$ = SO_2 (aq)
2. Conservation de l'élément soufre assurée.
3. Conservation de l'élément oxygène :
$$SO_4^{2-} (aq) + n\,e^- = SO_2 (aq) + 2\,H_2O (\ell)$$
4. Conservation de l'élément hydrogène :
$$SO_4^{2-} (aq) + 4\,H^+ (aq) + n\,e^- = SO_2 (aq) + 2\,H_2O (\ell)$$
5. Conservation de la charge :
$$SO_4^{2-} (aq) + 4\,H^+ (aq) + 2\,e^- = SO_2 (aq) + 2\,H_2O (\ell)$$

b. Demi-équation du couple CO_2 (aq) / $H_2C_2O_4$ (aq)

1. CO_2 (aq) + n e$^-$ = $H_2C_2O_4$ (aq)
2. Conservation de l'élément carbone :
$$2\,CO_2 (aq) + n\,e^- = H_2C_2O_4 (aq)$$
3. Conservation de l'élément oxygène réalisée.
4. Conservation de l'élément hydrogène :
$$2\,CO_2 (aq) + 2\,H^+ (aq) + n\,e^- = H_2C_2O_4 (aq)$$
5. Conservation de la charge :
$$2\,CO_2 (aq) + 2\,H^+ (aq) + 2\,e^- = H_2C_2O_4 (aq)$$

> *Pour s'entraîner : Ex. 1, 2 et 3*

2. Comment distinguer une transformation rapide* d'une transformation lente ?

Les expériences présentées dans l'*activité préparatoire A*, page 21 montrent que la durée d'évolution des systèmes chimiques est variable. Nous allons donc à présent étudier le déroulement temporel des réactions chimiques, c'est-à-dire leur **cinétique**.

2.1. Une transformation instantanée

Exploitons la première expérience de l'*activité préparatoire A*, page 21. La coloration violette est caractéristique des ions MnO_4^- (aq) ; sa disparition montre qu'il se produit une réaction entre ces ions et les molécules SO_2(aq). Les demi-équations relatives aux couples mis en jeu ont été établies ci-dessus (*paragraphe 1.3.* et *exercice d'entraînement*) :

$$MnO_4^- (aq) + 8\,H^+(aq) + 5\,e^- = Mn^{2+} (aq) + 4\,H_2O (\ell)$$
$$SO_4^{2-} (aq) + 4\,H^+ (aq) + 2\,e^- = SO_2 (aq) + 2\,H_2O (\ell)$$

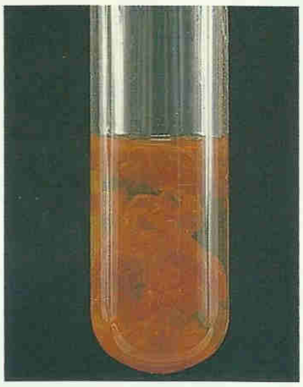
L'équation de la réaction est donc :

$$2\,MnO_4^- (aq) + 5\,SO_2 (aq) + 2\,H_2O (\ell) = 2\,Mn^{2+} (aq) + 5\,SO_4^{2-} (aq) + 4\,H^+ (aq)$$

Tous les produits de cette réaction étant incolores et les ions MnO_4^- (aq) étant en défaut, on assiste à la décoloration totale du mélange. Par ailleurs, la décoloration est immédiate : cette transformation est donc instantanée*.

Une transformation est dite instantanée lorsque l'évolution du système est si rapide, que celle-ci semble achevée dès que les réactifs entrent en contact.

De nombreuses réactions sont instantanées ; par exemple, les réactions de précipitation *[Doc. 3]* ou les réactions acidobasiques *[Doc. 4]*.



Doc. 3 *L'ajout de quelques gouttes de soude dans une solution contenant des ions fer (III) provoque l'apparition immédiate d'un précipité ; les réactions de précipitation sont généralement instantanées.*

Doc. 4 *L'ajout de quelques gouttes de soude dans une solution incolore de phénolphtaléïne provoque un changement de couleur immédiat : les réactions acido-basiques sont instantanées.*

2.2. Une transformation lente

Exploitons la deuxième expérience de l'*activité préparatoire A*, page 21.

La décoloration progressive de la solution est due à la réaction des ions MnO_4^- (aq) avec l'acide oxalique $H_2C_2O_4$ (aq). Les demi-équations relatives aux couples MnO_4^- (aq) / Mn^{2+} (aq) et CO_2 (aq) / $H_2C_2O_4$ (aq) mis en jeu ont été établies ci-dessus (*paragraphe 1.3.* et *exercice d'entraînement*) et conduisent à l'équation :

$$2\ MnO_4^-\ (aq) + 6\ H^+\ (aq) + 5\ H_2C_2O_4\ (aq) = 2\ Mn^{2+}\ (aq) + 8\ H_2O\ (\ell) + 10\ CO_2\ (aq)$$

Tous les produits de cette réaction étant incolores et les ions MnO_4^- (aq) étant en défaut, on assiste à la décoloration totale du mélange.

L'évolution progressive de la teinte du mélange montre que la transformation chimique est lente.

Une transformation est dite lente lorsque son évolution dure de quelques secondes à plusieurs minutes, voire plusieurs dizaines de minutes.

2.3. Une transformation infiniment lente

Activité 2

Existe-t-il des transformations très lentes ?

Une solution de permanganate de potassium a été préparée par dissolution de quelques cristaux dans de l'eau distillée.
Observer les photographies du ***document 5***.
La coloration violette de la solution contenant du permanganate de potassium reste inchangée au bout de quelques jours : les ions MnO_4^- (aq) ne semblent donc subir aucune réaction **[Doc. 5a]**.
En revanche, après plusieurs mois de stockage, les parois du flacon sont couvertes d'un dépôt brun de dioxyde de manganèse MnO_2 (s) **[Doc. 5b]**.

1. Écrire l'équation de la réaction de formation de MnO_2 (s).
2. Comment interpréter la formation lente du dépôt ?

Doc. 5 *Après quelques jours de stockage, la solution reste violette (a). Après plusieurs mois de stockage, un dépôt brun apparaît (b).*

› Exploitation

- Le dépôt brun, constitué de dioxyde de manganèse MnO_2 (s), résulte de la réduction des ions MnO_4^- (aq) selon :

$$MnO_4^-\ (aq) + 4\ H^+\ (aq) + 3\ e^- = MnO_2\ (s) + 2\ H_2O\ (\ell)$$

Le seul réducteur présent dans le système est l'eau, qui est oxydée en dioxygène selon :

$$2\ H_2O\ (\ell) = O_2\ (aq) + 4\ H^+\ (aq) + 4\ e^-$$

L'équation de la réaction s'en déduit :

$$4\ MnO_4^-\ (aq) + 4\ H^+\ (aq) = 4\ MnO_2\ (s) + 3\ O_2\ (aq) + 2\ H_2O\ (\ell)$$

- La formation lente du dépôt provient de la très grande lenteur de cette réaction, dans les conditions de l'expérience.

Une transformation est dite infiniment lente lorsque l'évolution du système est possible mais ne peut être appréciée, même après plusieurs jours : ce système est dit cinétiquement inerte.

Il existe également des systèmes qui n'évoluent pas car aucune réaction **spontanée** ne peut s'y dérouler **[Doc. 6]** : de tels systèmes sont dits stables (voir *chapitre 9*).

> Pour s'entraîner : Ex. 6 et 7

3. Comment déterminer la concentration d'une espèce chimique en solution ?

3.1. Réalisation d'un dosage

Pour déterminer la concentration d'une espèce chimique en solution, on réalise son **dosage**.

Pour cela, on peut faire réagir l'espèce à doser, appelée **réactif titré***, avec une autre espèce, dite **réactif titrant***, introduite en quantité connue. On réalise alors un **titrage**[1]. La réaction mise en jeu, d'équation connue, est appelée **réaction de titrage**[2].

L'équivalence d'un titrage correspond au mélange stœchiométrique* des réactifs pour la réaction mise en jeu.
À l'équivalence, il y a changement du réactif limitant :
– avant l'équivalence, le réactif limitant est le réactif ajouté à la burette ;
– après l'équivalence, le réactif limitant est le réactif initialement introduit dans le bécher.

Dans les titrages colorimétriques, l'**équivalence** est repérée par un changement de teinte de la solution : persistance de la coloration du réactif titrant, disparition de la teinte du réactif titré, virage d'un indicateur **[Doc. 7]**, etc.

Dans les titrages conductimétriques, l'équivalence est repérée par un changement de pente sur les graphes $G = f(V_{\text{versé}})$.

Afin que le volume versé à l'équivalence V_E soit déterminé avec précision, le changement de teinte à l'équivalence doit être instantané. Cela n'est possible que si la réaction de titrage est rapide.

3.2. Les titrages iodométriques

L'expérience décrite à l'*activité préparatoire B*, page 21, avec la solution de Lugol®, montre que les ions thiosulfate $S_2O_3^{2-}$ (aq) réagissent avec les molécules de diiode I_2 (aq) selon une réaction très rapide. Elle peut donc être utilisée comme réaction de titrage.

Il se forme des ions tétrathionate $S_4O_6^{2-}$ (aq) et iodure I^- (aq) :

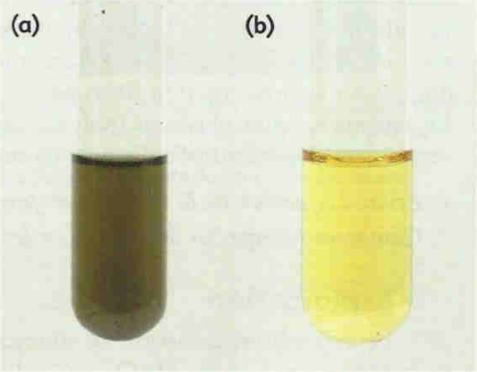
$$I_2\,(aq) + 2\,e^- = 2\,I^-\,(aq)$$
$$2\,S_2O_3^{2-}\,(aq) = S_4O_6^{2-}\,(aq) + 2\,e^-$$
$$\overline{}$$
$$I_2\,(aq) + 2\,S_2O_3^{2-}\,(aq) = 2\,I^-\,(aq) + S_4O_6^{2-}\,(aq)$$

Soit $n_i(I_2)$ la quantité de diiode présent initialement dans l'échantillon à doser, de volume V_1.

Doc. 6 *Les ocres de Roussillon renferment des oxydes de fer (III) : ce mélange d'oxydes est un système stable.*

1. Le terme « titrage » est employé lorsque le dosage effectué s'appuie sur une réaction chimique avec consommation des réactifs titrant et titré.

2. Le réactif à titrer peut être, suivant les circonstances, dans le bécher ou dans la burette.



Doc. 7 *Le thiodène ou l'empois d'amidon s'associent avec le diiode pour donner des produits fortement colorés ; leur apparition (a) ou leur disparition (b) permet de repérer l'équivalence.*

Comme cela a été vu en Première S, une réaction de titrage doit être rapide, totale et unique.

On peut utiliser un tableau d'avancement afin de déterminer la relation qui lie les quantités de matière à l'équivalence[1] :

Équation	I_2 (aq) +	$2\,S_2O_3^{2-}$ (aq) =	$2\,I^-$ (aq) +	$S_4O_6^{2-}$ (aq)
Quantités apportées à l'équivalence	$n_i(I_2) = C_1 . V_1$	$n_E(S_2O_3^{2-}) = C_2 . V_{2E}$	0	0
État final	$C_1 . V_1 - x_E = 0$	$C_2 . V_{2E} - 2x_E = 0$	$2x_E$	x_E

À l'équivalence : $\boldsymbol{n_i(I_2) = C_1 . V_1 = \frac{C_2 . V_{2E}}{2}}$

Lors d'une manipulation, on a obtenu : $V_{2E} = 8{,}2$ mL. On peut alors calculer la quantité de diiode initialement contenu dans l'échantillon dosé puis sa concentration, en tenant compte des chiffres significatifs :

$$C_1 = \frac{C_2 . V_{2E}}{2\,V_1} = \frac{0{,}100 \times 8{,}2}{2 \times 10{,}0} = 0{,}041\,\text{mol} . \text{L}^{-1} = 41\ \text{mmol} . \text{L}^{-1}$$

> *Pour s'entraîner : Ex. 9*

4. Comment accélérer ou ralentir une transformation chimique ?

L'évolution temporelle des systèmes chimiques dépend d'abord de la nature des réactifs mis en présence. D'autres paramètres peuvent également intervenir : les grandeurs qui agissent sur la vitesse d'évolution d'un système chimique sont appelées des **facteurs cinétiques**.

4.1. Influence de la concentration des réactifs

Nous avons vu au *paragraphe 2.2* qu'en milieu acide, les ions permanganate MnO_4^- (aq) réagissent lentement avec l'acide oxalique $H_2C_2O_4$ (aq). L'équation de cette réaction s'écrit :

$$2\,MnO_4^- (aq) + 6\,H^+ (aq) + 5\,H_2C_2O_4 (aq) = 2\,Mn^{2+} (aq) + 8\,H_2O (\ell) + 10\,CO_2 (aq)$$

Activité 3

La concentration est-elle un facteur cinétique ?

On dispose d'une solution acidifiée de permanganate de potassium à $C_1 = 2{,}0 \times 10^{-3}$ mol . L^{-1} et d'une solution d'acide oxalique à $C_3 = 0{,}500$ mol . L^{-1} pour préparer différents mélanges *A*, *B* et *C* de même volume *V*.
Soit respectivement V_1, V_2 et V_3 les volumes de solution de permanganate de potassium, d'eau et d'acide oxalique tels que $V = V_1 + V_2 + V_3 = 20{,}0$ mL.

- Dans un premier temps, mélanger dans trois béchers les volumes V_1 et V_2 de solution de permanganate de potassium et d'eau **[Doc. 8]**.
- Ajouter en même temps et en déclenchant le chronomètre les volumes V_3 de solution d'acide oxalique aux différents mélanges **[Doc. 8]**. Homogénéiser rapidement.
- Déterminer la durée t_d nécessaire à la disparition de la teinte rose.

1. Quel est le réactif dont l'influence de la concentration est étudiée dans cette série d'expériences ? Justifier.

2. Qu'observe-t-on et que peut-on en conclure ?

Mélange	***A***	***B***	***C***
V_1 (mL)	5,0	5,0	5,0
V_2 (mL)	9,0	6,0	3,0
V_3 (mL)	6,0	9,0	12,0
$[MnO_4^-]_i$ (mol . L^{-1})	$5{,}0 \times 10^{-4}$	$5{,}0 \times 10^{-4}$	$5{,}0 \times 10^{-4}$
$[H_2C_2O_4]_i$ (mol . L^{-1})	0,150	0,225	0,300
t_d (s)	**300**	**260**	**220**

Doc. 8 *Composition initiale des systèmes étudiés.*

---

[1] Nous avons choisi de noter V_E le volume à l'équivalence pour le distinguer des grandeurs à l'équilibre qui seront indicées éq dans les chapitres suivants.

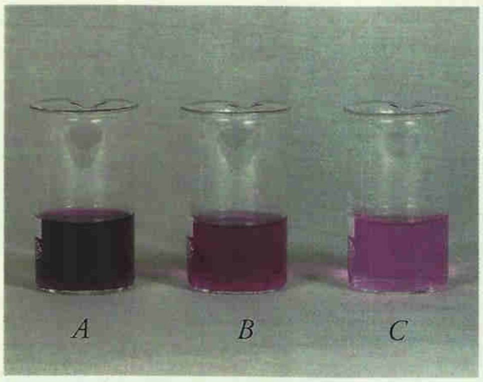
> Exploitation

- Les mélanges utilisés ont les mêmes concentrations initiales en ions permanganate $[MnO_4^-]_i$; en revanche, leurs concentrations initiales en acide oxalique $[H_2C_2O_4]_i$ sont différentes : cette série d'expériences permet donc d'étudier l'influence de la concentration initiale en acide oxalique $[H_2C_2O_4]_i$.
- On observe que la durée t_d de disparition de la teinte rose est d'autant plus faible que $[H_2C_2O_4]_i$ est grande : la vitesse d'évolution croît quand $[H_2C_2O_4]_i$ croît **[Doc. 9]**.

Cette observation est générale :

La vitesse d'évolution d'un système chimique est d'autant plus grande que les concentrations en réactifs sont plus importantes.

En général, cette vitesse est indépendante des concentrations en produits de la réaction.



Doc. 9 *À un instant donné, la coloration est différente dans chaque bécher.*

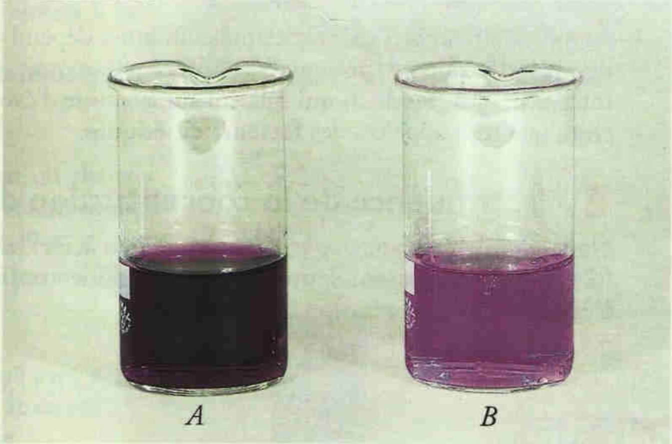
4.2 Influence de la température

Activité 4

La température est-elle un facteur cinétique ?

- Verser dans deux béchers *A* et *B*, 10,0 mL d'une solution d'acide oxalique à 0,50 mol . L^{-1}.
- Laisser le bécher *A* à température ordinaire et porter le bécher *B* à 60 °C à l'aide d'un bain-marie.
- Ajouter 3,0 mL d'une solution acidifiée de permanganate de potassium à 0,10 mol . L^{-1} dans chacun des béchers.

Comparer les durées de décoloration t_d de chaque mélange et conclure.



Doc. 10 *La décoloration est plus rapide dans le bécher B qui a été chauffé au bain-marie à 60 °C.*

> Exploitation

Tandis que la coloration violette persiste plusieurs minutes dans le bécher *A*, elle disparaît bien plus rapidement dans le bécher *B* **[Doc. 10]**.

Les deux systèmes ont la même composition initiale mais évoluent à des températures différentes.

Le temps de décoloration est d'autant plus faible que la température est plus élevée : la vitesse de disparition des ions MnO_4^- est plus grande quand la température est plus élevée.

Cette conclusion est générale :

La vitesse d'évolution d'un système chimique est d'autant plus grande que sa température est plus élevée.

> *Pour s'entraîner : Ex. 11*

4.3. Applications

En jouant sur les concentrations initiales et la température du milieu réactionnel, on peut modifier la vitesse d'évolution d'un système chimique.

> Accélération ou déclenchement d'une réaction chimique

- Certaines réactions sont trop lentes à la température ordinaire pour être mises en œuvre industriellement ; on les réalise donc en portant le milieu réactionnel à une température à laquelle elles deviennent suffisamment rapides. C'est le cas de la synthèse des esters, produits odorants utilisés en parfumerie (voir le *chapitre 12*).

- La cuisson des aliments s'accompagne de réactions chimiques [**Doc. 11**]. Leur temps de cuisson est d'autant plus court que la température est plus élevée.

- Les mélanges comburant-combustible sont en général cinétiquement inertes à la température ordinaire ; la combustion doit être déclenchée par une élévation de température : c'est le rôle de l'allumette dans le mélange d'air et de méthane à la sortie d'un brûleur. C'est aussi celui de l'étincelle jaillissant entre les électrodes de la bougie pour le mélange d'air et de vapeurs d'essence dans les cylindres des moteurs à combustion interne.

> Ralentissement ou arrêt d'une réaction chimique

- Sous l'action de micro-organismes, les aliments deviennent le siège de diverses réactions de décomposition qui produisent des toxines. Il est donc nécessaire de bloquer ces réactions en abaissant suffisamment la température [**Doc. 12**].

- La trempe désigne le refroidissement brutal que l'on fait subir à un système chimique. Si le refroidissement est suffisamment rapide, la vitesse d'évolution devient très vite négligeable et le système garde la composition qu'il avait à plus haute température [**Doc. 13**].

- Le maintien de la température à une valeur donnée dans un réacteur est souvent impératif pour éviter que certaines réactions ne s'emballent ou que des réactions parasites ne se produisent.

Doc. 11 *Les réactions de Maillard provoquent l'apparition des mélanoïdines, polymères bruns responsables de la couleur de nombreux aliments après la cuisson.*

Doc. 12 *Les basses températures, en bloquant les réactions de dégradation, permettent la conservation des aliments.*

Doc. 13 *Pour arrêter une réaction, on peut également diluer le milieu réactionnel avec un mélange d'eau et de glace pillée. On utilise ainsi simultanément les facteurs cinétiques température et concentration.*

4.4. Autres facteurs cinétiques

Les expériences effectuées ont mis en évidence les **facteurs cinétiques** concentrations des réactifs et température. Il existe d'autres facteurs cinétiques : l'**éclairement**, la **nature du solvant...** L'un des plus importants est la présence de substances appelées **catalyseurs**. Nous l'étudierons au *chapitre 14*.

Connaissances :

- ✓ Écrire l'équation de la réaction associée à une transformation d'oxydoréduction et identifier dans cette équation les deux couples mis en jeu.
- ✓ Définir un oxydant et un réducteur.

Savoir-faire :

- ✓ Montrer, à partir de résultats expérimentaux, l'influence des facteurs cinétiques sur la vitesse de réaction.

Exercices du chapitre Chimie 2 : Transformations lentes ou rapides ?

Applications directes

Définir une réaction d'oxydoréduction

(§ 1 du cours)

3. Reconnaître un oxydant et un réducteur

L'appellation *eau-forte* vient du nom donné par les alchimistes à l'acide nitrique dilué à l'eau : l'*aqua-fortis*. Dans un procédé de gravure à l'eau forte d'une plaque de cuivre, on utilise la réaction de l'acide nitrique selon l'équation :

$2\ NO_3^-\ (aq) + 8\ H^+\ (aq) + 3\ Cu\ (s)$
$= 3\ Cu^{2+}\ (aq) + 4\ H_2O\ (\ell) + 2\ NO\ (g)$

1. Cette réaction est-elle une réaction d'oxydoréduction ? Justifier.

2. Quels sont les couples oxydant / réducteur mis en jeu ? Écrire leurs demi-équations d'oxydoréduction.

3. Identifier l'oxydant et le réducteur qui réagissent.

4. Identifier des couples d'oxydoréduction

Les ions argent Ag^+ réagissent sur le métal cuivre pour donner des arborescences d'argent métallique et des ions cuivre (II).

1. Écrire directement l'équation de la réaction observée.

2. Quels sont les couples oxydant / réducteur mis en jeu ? Écrire les demi-équations d'oxydoréduction.

5. Établir une équation d'oxydoréduction

Les ions dichromate $Cr_2O_7^{2-}$ réagissent avec les ions fer (II) pour donner des ions chrome (III) et fer (III).

1. Quels sont les couples oxydant / réducteur mis en jeu ? Écrire les demi-équations d'oxydoréduction.

2. Établir l'équation de cette réaction.

Distinguer les transformations rapides et lentes

(§ 2 du cours)

(pour les exercices 6 et 7, voir les difficultés des chapitres)

6. Justifier une durée de conservation

L'eau oxygénée H_2O_2 (aq) présente des propriétés à la fois d'oxydant et de réducteur. Elle se décompose par une réaction de *dismutation* ou d'*auto-oxydoréduction*. Les couples mis en jeu sont :

$H_2O_2\ (aq)\ /\ H_2O\ (\ell)$ et $O_2\ (g)\ /\ H_2O_2\ (aq)$.

1. Établir l'équation de la réaction de *dismutation*.

2. Pourquoi la qualifie-t-on d'*auto-oxydoréduction* ?

3. Comment expliquer qu'en dépit de cette dismutation, on peut conserver plusieurs mois des flacons d'eau oxygénée dans sa pharmacie ?

7. Étudier une réaction explosive

En 1775, le chimiste anglais Joseph PRIESTLEY réalise pour la première fois la synthèse de l'eau. Expérimentalement, il introduit les gaz dihydrogène et dioxygène dans un tube épais, puis amorce la réaction à l'aide d'une flamme. Une explosion retentit et des gouttelettes d'eau se forment sur les parois du tube.

1. Les couples mis en présence sont :

$H^+\ (aq)/H_2\ (g)$ et $O_2\ (g)/H_2O\ (\ell)$

Écrire les demi-équations d'oxydoréduction correspondantes.

2. En déduire l'équation de la réaction de synthèse de l'eau.

3. La réaction est-elle lente ou rapide ?

8. Interpréter une expérience

On verse, sur de la limaille de fer, une solution de sulfate de cuivre Cu^{2+} (aq) + SO_4^{2-} (aq) et on agite régulièrement. Il se produit une réaction d'oxydoréduction et la teinte de la solution évolue progressivement.

1. Les couples mis en jeu sont Cu^{2+} (aq) / Cu (s) et Fe^{2+} (aq) / Fe (s). Écrire les demi-équations d'oxydoréduction correspondantes et en déduire l'équation de la réaction.

2. a. Quels changements observe-t-on ?

b. Est-ce une réaction lente ou rapide ?

3. a. Quel test mettrait en évidence les ions formés ? Écrire l'équation de la réaction.

b. La réaction serait-elle lente ou rapide ?

Réaliser un titrage d'oxydoréduction

(§ 3 du cours)

9. Repérer l'équivalence d'un titrage

On réalise le titrage de $V = 20{,}0$ mL d'une solution d'eau oxygénée H_2O_2 (aq) de concentration C, par une solution de permanganate de potassium de concentration $C' = 0{,}010\ mol.L^{-1}$.

1. Établir l'équation de la réaction connaissant les demi-équations d'oxydoréduction mises en jeu :

$$MnO_4^-\ (aq) + 8\ H^+\ (aq) + 5\ e^- = Mn^{2+}\ (aq) + 4\ H_2O\ (\ell)$$
$$O_2\ (aq) + 2\ H^+\ (aq) + 2\ e^- = H_2O_2\ (aq)$$

2. Comment repère-t-on l'équivalence du titrage ?

3. L'équivalence est obtenue pour $V'_E = 16{,}8$ mL de solution de permanganate de potassium versée. Calculer la concentration de l'eau oxygénée.

10. Étudier un titrage iodométrique

On considère les couples suivants :

- diiode I_2 (aq) / ion iodure I^- (aq) ;
- ion peroxodisulfate $S_2O_8^{2-}$ (aq) / ion sulfate SO_4^{2-} (aq) ;
- ion tétrathionate $S_4O_6^{2-}$ (aq) / ion thiosulfate $S_2O_3^{2-}$ (aq).

1. On dose une solution de thiosulfate de sodium (incolore) par une solution de diiode (brune).

a. Écrire l'équation de la réaction.

b. Décrire l'évolution de la coloration.

c. La transformation est-elle rapide ?

d. Comment repère-t-on l'équivalence ?

2. On fait agir une solution de peroxodisulfate de potassium (incolore) avec une solution d'iodure de potassium (incolore). La transformation est lente.

a. Écrire l'équation de la réaction.

b. Décrire l'évolution de la coloration.

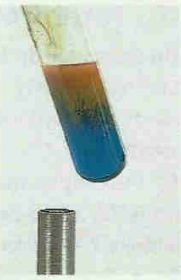
c. Peut-on utiliser cette réaction pour un titrage ?

Exercices du chapitre Chimie 2 : Transformations lentes ou rapides ?

Identifier des facteurs cinétiques

(§ 4 du cours)

11. Interpréter une réaction



Dans 5 mL de liqueur de Fehling, on introduit 1 mL d'éthanal CH_3CHO (aq). On répartit le mélange dans deux tubes à essai. On chauffe doucement l'un des tubes : un précipité rouge brique se forme. Dans l'autre tube, aucune réaction n'est détectable.

1. Quel groupe caractéristique a-t-on mis en évidence ?

2. Quel est le facteur cinétique étudié ?

12. Rechercher un facteur cinétique

On étudie la réaction entre les ions iodure I^- (aq) et le peroxyde d'hydrogène H_2O_2 (aq) en milieu acide. Pour cela, on prépare un tube témoin *[Doc. 1]* dans lequel on verse une solution de diiode de concentration 1,5 mmol.L^{-1}. On réalise ensuite les mélanges suivants à partir d'une solution d'eau oxygénée à 0,060 mol.L^{-1}, et d'acide sulfurique à 0,40 mol.L^{-1} :

	$V(H_2O_2)$	$V(H^+)$	$V(H_2O)$
Tube *A*	1,5 mL	2,5 mL	3,0 mL
Tube *B*	2,5 mL	2,5 mL	2,0 mL
Tube *C*	4,5 mL	2,5 mL	0,0 mL

On verse alors dans chaque tube 3,0 mL de solution d'iodure de potassium à 0,40 mol.L^{-1} et on relève le temps nécessaire pour que la coloration de chaque mélange coïncide avec la teinte du tube témoin :

	Tube *A*	Tube *B*	Tube *C*
Temps (s)	36	23	12

1. À quelle espèce est due la teinte brune qui apparaît ?

2. a. Pourquoi ajoute-t-on de l'eau dans les tubes *A* et *B* ?

b. Calculer les concentrations initiales $[H_2O_2]_0$ et $[I^-]_0$ dans chacun des tubes après mélange.

c. Quel est le facteur cinétique mis en évidence ?

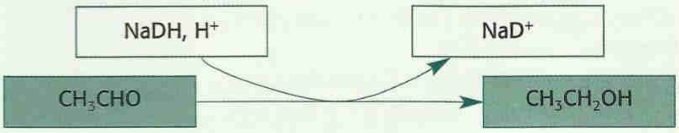
Utilisation des acquis

13. Le temps de fermentation

(voir les difficultés du chapitre)

Les raisins destinés à la fabrication de l'eau de vie de cognac sont pressés et le jus de raisin est stocké dans des cuves où il fermente entre 24 et 48 heures.

Les sucres sont alors progressivement transformés en éthanal CH_3CHO (aq), puis en éthanol CH_3CH_2OH (aq) grâce à la présence d'une coenzyme, la nicotinamide adénine dinucléotide NADH, selon le schéma d'oxydoréduction suivant :



1. Quels sont les couples oxydant / réducteur mis en jeu ? Écrire les demi-équations d'oxydoréduction.

2. En déduire l'équation de la réaction.

3. S'agit-il, pour l'éthanal, d'une oxydation ou d'une réduction ?

4. S'agit-il d'une réaction rapide, lente ou infiniment lente ?

5. La durée de fermentation sera-t-elle plus ou moins grande dans une cave ou en plein soleil ?

14. Oxydation du glucose

Le glucose est un sucre de formule semi-développée :

$$HO-CH_2-CH(OH)-CH(OH)-CH(OH)-CH(OH)-CHO$$

Les ions iodate IO_3^- oxydent le glucose en ions gluconate, notés $R-CO_2^-$ (aq) en milieu basique. Les couples mis en jeu sont :

$$R-CO_2^- \text{ (aq)} / R-CHO \text{ (aq)} \quad \text{et} \quad IO_3^- \text{ (aq)} / I^- \text{ (aq)}$$

1. Écrire les demi-équations d'oxydoréduction en milieu acide.

2. En déduire l'équation de la réaction d'oxydoréduction en milieu basique. SOS

15. Réaction du sodium avec l'eau

Dès qu'il est en contact avec l'eau, le métal sodium réagit vivement : on observe un dégagement de dihydrogène tandis que des ions sodium Na^+ (aq) et hydroxyde HO^- (aq) apparaissent dans la solution. L'équation de la réaction est :

$$2\ Na(s) + 2\ H_2O\ (\ell) = 2\ Na^+\ (aq) + 2\ HO^-\ (aq) + H_2\ (g)$$

1. Cette réaction est-elle une réaction d'oxydoréduction ? Justifier.

2. Quels sont les couples oxydant / réducteur mis en jeu ? Écrire leurs demi-équations d'oxydoréduction.

3. Identifier l'oxydant et le réducteur qui réagissent.

20. État final d'un système

On mélange 10 mL d'une solution d'iodure de potassium à 0,8 mol.L^{-1}, 10 mL d'une solution d'acide sulfurique à 0,4 mol.L^{-1} et 20 mL d'eau oxygénée à 0,04 mol.L^{-1}. Après avoir homogénéisé le mélange, on en prélève 10 mL auxquels on ajoute 20 mL d'une eau prise à la même température que les solutions utilisées.

Les ions iodure sont oxydés lentement par l'eau oxygénée, en milieu acide, selon la réaction d'équation :

$$H_2O_2\ (aq) + 2\ H^+\ (aq) + 2\ I^-\ (aq) = 2\ H_2O\ (\ell) + I_2\ (aq)$$

1. Au bout de 1 min, on compare la coloration des deux mélanges et l'on remarque que la solution non diluée est nettement plus colorée que la solution diluée. Quel(s) facteur(s) cinétique(s) cette manipulation permet-elle de mettre en évidence ?

2. Si la dilution était effectuée avec de l'eau glacée, la différence de coloration entre les deux mélanges serait-elle plus grande ou moins grande que dans l'expérience précédente ?

3. Même question si la dilution était effectuée avec de l'eau chaude. Peut-on répondre sans ambiguïté ?

4. Quand la réaction est achevée, les deux solutions ont-elles la même coloration ? Justifier la réponse.

Chimie 3 : Suivi temporel d'une réaction chimique

Afin de caractériser quantitativement l'évolution temporelle d'un système chimique, il est nécessaire de connaître sa composition à chaque instant. Diverses méthodes sont utilisées : certaines font appel à des titrages, d'autres exploitent des mesures physiques.

1. Comment suivre, par des titrages, l'évolution temporelle d'un système ?

Exploitons l'*activité préparatoire A*, page 43.

1.1 Réaction des ions iodure I^- avec l'eau oxygénée H_2O_2

- La coloration brun jaune observée est caractéristique des molécules de diiode I_2 en solution aqueuse. L'intensification de cette coloration montre que la concentration en diiode I_2 (aq) augmente.
- L'eau oxygénée H_2O_2 **[Doc. 1]** est un oxydant puissant dont le réducteur conjugué est l'eau. L'ion iodure I^- est un réducteur dont l'oxydant conjugué est le diiode I_2. L'apparition de la coloration montre que l'eau oxygénée H_2O_2 réagit avec les ions iodure I^- pour donner du diiode I_2. L'équation de cette réaction s'écrit :

$$2\,I^-\,(aq) + H_2O_2\,(aq) + 2\,H^+\,(aq) \;=\; I_2\,(aq) + 2\,H_2O\,(\ell) \qquad (1)$$

- La coloration du mélange évolue pendant plusieurs minutes : la réaction est lente.
- On sait doser l'eau oxygénée (par manganimétrie*) et le diiode I_2 par une solution de thiosulfate de sodium, $2\,Na^+\,(aq) + S_2O_3^{2-}\,(aq)$.

La réaction des ions iodure avec l'eau oxygénée n'est ni trop lente ni trop rapide et conduit à la formation de diiode, qui peut être titré : il est donc possible de faire une étude **quantitative** du déroulement temporel de cette réaction.

EAU
OXYGÉNÉE
STABILISÉE 10 VOLUMES
Peroxyde d'hydrogène à 3%
SOLUTION ANTISEPTIQUE POUR APPLICATION LOCALE
FLACON DE 250 ml

Doc. 1 *L'eau oxygénée est un antiseptique utilisé pour désinfecter les plaies hémorragiques.*

1.2 Détermination de la quantité instantanée de diiode I_2

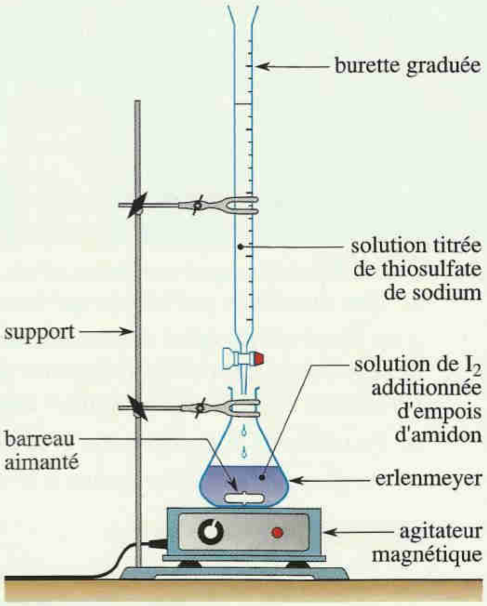
La détermination, à un instant donné, de la quantité de diiode formé peut se faire par iodométrie, méthode qui a été décrite dans le *chapitre 2*, paragraphe 3.2 **[Doc. 2]**. La réaction de titrage, très rapide, a pour équation :

$$I_2\,(aq) + 2\,S_2O_3^{2-}\,(aq) \;=\; 2\,I^-\,(aq) + S_4O_6^{2-}\,(aq)$$

Soit $n_i(I_2)$ la quantité de diiode présent dans l'échantillon à titrer. Soient C la concentration, connue, de la solution de thiosulfate de sodium et V le volume ajouté de cette même solution. À l'équivalence, on a :

$$n_i(I_2) = \frac{n_E(S_2O_3^{2-})}{2} = \frac{C.V_E}{2}$$

Cependant, lorsqu'on étudie le déroulement de la réaction entre l'eau oxygénée et les ions iodure, ce titrage est effectué dans un système où cette réaction continue à produire des molécules I_2. Les opérations de titrage prenant un certain temps, la détermination de $n(I_2)(t)$ peut donc être peu précise.


burette graduée
solution titrée de thiosulfate de sodium
support
solution de I_2 additionnée d'empois d'amidon
barreau aimanté
erlenmeyer
agitateur magnétique

Doc. 2 *Montage pour effectuer le titrage du diiode formé. La solution contenant des molécules I_2 en présence d'empois d'amidon ou de thiodène est bleue. L'équivalence est signalée par la disparition de cette couleur bleue.*

Activité 1

Comment titrer une espèce dont la concentration varie ?

Première expérience

- Dans un bécher, verser 20 mL d'une solution d'eau oxygénée à 0,056 mol . L^{-1}, puis, avec précaution, 1 mL d'acide sulfurique concentré et 20 mL d'une solution d'iodure de potassium à 0,20 mol . L^{-1}.
- Homogénéiser la solution et observer : la coloration de la solution apparaît et s'intensifie peu à peu. Quand la solution est jaune pâle, verser la moitié du mélange dans un bécher contenant 50 mL d'eau glacée **[Doc. 3]**. Observer.

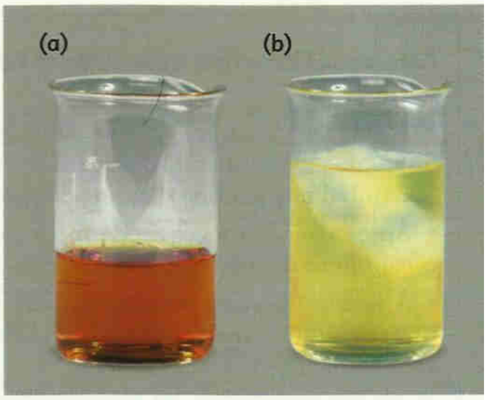
Seconde expérience

- Remplir deux burettes B_1 et B_2 avec une solution diluée de diiode à 0,010 mol . L^{-1} à la température ordinaire.
- Verser, goutte à goutte, cette solution dans deux béchers contenant une même solution de thiosulfate de potassium à 0,050 mol . L^{-1}, l'une à la température ordinaire, l'autre placée dans un bain eau-glace.

1. Que peut-on déduire de l'aspect de la solution obtenue à la fin de la première expérience ?

2. Quels facteurs cinétiques ont été mis en jeu dans cette opération ?

3. Quelles conclusions peut-on tirer de la seconde expérience concernant la vitesse de la réaction de titrage ?



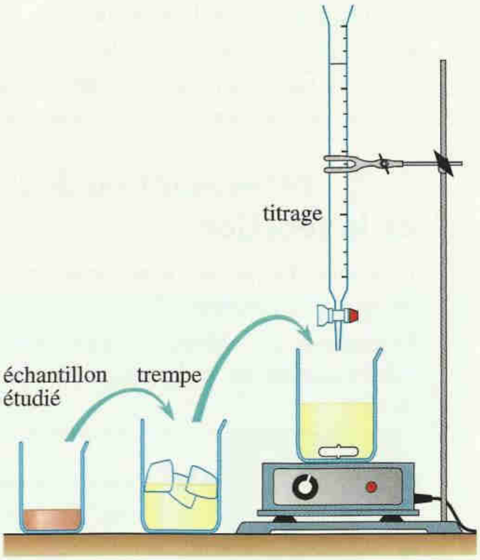
Doc. 3 *Après dilution de la solution (a) avec de l'eau glacée, la coloration de la solution reste stationnaire (b).*

> Exploitation

- Le caractère stationnaire de la coloration de la solution diluée glacée montre que la concentration en diiode reste pratiquement constante.
- La **dilution** du milieu réactionnel avec de l'eau **glacée** met en jeu simultanément les facteurs cinétiques **concentrations** et **température** ; tous deux ont pour effet de ralentir les réactions. La réaction entre les ions iodure et l'eau oxygénée, habituellement lente, devient extrêmement lente : le système est pratiquement figé dans l'état où il se trouvait à l'instant de la dilution ; on a effectué une **trempe** du système.
- La réaction de titrage entre les ions thiosulfate $S_2O_3^{2-}$ et les molécules I_2, quasi instantanée à la température ambiante, devient un peu moins rapide à froid, mais cet effet n'est pas perceptible.

Cette démarche est généralisable :

Pour déterminer, par un titrage, la concentration d'une espèce dans un système en évolution, on effectue, avant le titrage, une *trempe* du système.
Le titrage permet alors de déterminer, avec une bonne précision, la quantité de cette espèce présente à *l'instant de la trempe*.



Doc. 4 *Démarche utilisée pour le suivi temporel du système.*

1.3 Détermination de la quantité de diiode n_{I_2} à différents instants

Pour déterminer la quantité de diiode n_{I_2} produite par la réaction à différents instants, il n'est pas possible d'utiliser le même système puisque la trempe y a arrêté la réaction.

Comment alors procéder d'un point de vue pratique ?

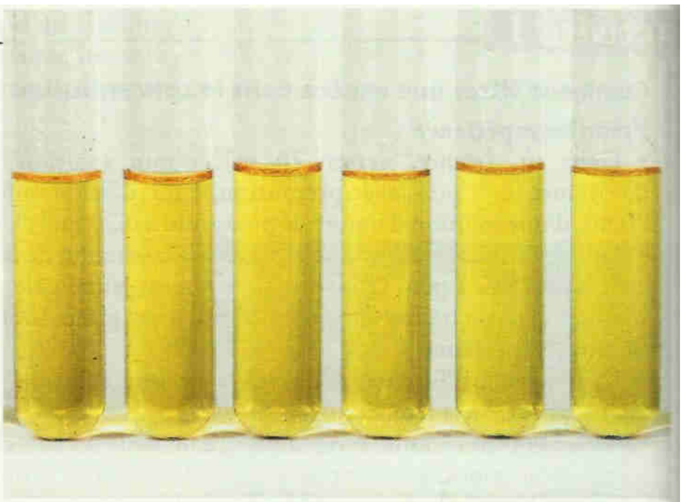
Activité 2

Comment titrer une espèce dont la concentration varie ?

- Mélanger 50,0 mL d'une solution d'eau oxygénée à 56 mmol.L^{-1} ; 1,0 mL d'acide sulfurique à 3,0 mol.L^{-1} et 50,0 mL d'une solution d'iodure de potassium à 0,20 mol.L^{-1}.
- Après avoir homogénéisé le mélange, le fractionner en dix échantillons de même volume V_0, égal à 10,0 mL **[Doc. 5]**.
- À la date t_1, effectuer la trempe de l'échantillon 1, puis le titrage du diiode qu'il contient ; à la date t_2, procéder de même avec l'échantillon 2, et ainsi de suite.

1. Que peut-on déduire de l'aspect des différents échantillons à un instant donné ?

2. Quelle autre méthode pourrait-on utiliser pour analyser régulièrement la composition du système ?



Doc. 5 *La coloration dans les différents tubes évolue, mais à un instant donné, elle est la même dans tous les tubes.*

> Exploitation

- Tous les systèmes S_1, S_2, S_3 ..., obtenus lors du fractionnement, sont identiques : ils ont le même volume, la même composition initiale ; leurs colorations, identiques à chaque instant **[Doc. 5]**, montrent qu'ils évoluent **en parallèle**, de la même façon. Ce sont les représentants du système S.

Pour analyser l'évolution temporelle de S, on analyse, à la date t_1, le système S_1, puis à la date t_2 le système S_2.

- On peut aussi effectuer des prélèvements successifs dans le mélange initial, leur faire subir une trempe puis procéder au titrage du diiode contenu dans le prélèvement (voir *travaux pratiques*, page 53).

1.4 Détermination de l'avancement x (t) de la réaction

Comment déterminer, à partir de la quantité de diiode $n_{I_2}(t)$, la composition du système à l'instant t ?

Établissons un tableau d'avancement décrivant la composition du système quand la réaction se déroule. Soit $x(t)$ l'avancement de la réaction à l'instant de date t :

Équation					
Quantité initiale (mol)	$n_{I^-}(0)$	$n_{H_2O_2}(0)$	$n_{H^+}(0)$	0	grande
Quantité à l'instant t (mol)	$n_{I^-}(0) - 2x(t)$	$n_{H_2O_2}(0) - x(t)$	$n_{H^+}(0) - 2x(t)$	$x(t)$	grande

L'avancement de la réaction à un instant de date t est égal à la quantité de diiode formé à cet instant :

$$x(t) = n_{I_2}(t)$$

La connaissance de $n_{I_2}(t)$ suffit donc à déterminer complètement la composition du mélange réactionnel à l'instant considéré :

$$n_{H_2O_2}(t) = n_{H_2O_2}(0) - n_{I_2}(t)$$
$$n_{I^-}(t) = n_{I^-}(0) - 2\,n_{I_2}(t)$$
$$n_{H^+}(t) = n_{H^+}(0) - 2\,n_{I_2}(t)$$

Exercice d'entraînement 1

Analyse du mélange réactionnel

Le mélange réalisé à l'*activité 2* a été réparti en dix systèmes identiques de volume V_0 = 10,0 mL. Le quatrième échantillon subit la trempe à la date t = 360 s, puis on titre le diiode formé par une solution de thiosulfate de sodium à la concentration C = 0,040 mol . L⁻¹. La coloration bleue due à l'empois d'amidon disparaît pour un volume V_E = 7,5 mL.

1. Calculer la quantité de diiode contenu dans l'échantillon à t = 360 s.

2. En déduire les quantités d'eau oxygénée, d'ions iodure et d'ions hydrogène présents dans un tube à essai à cet instant.

1. La quantité de diiode $n_{I_2}(t)$ se déduit de l'équation qui traduit l'équivalence du titrage :

$$n_{I_2}(t) = \frac{C.V_E}{2}$$

$$n_{I_2}(360) = \frac{0{,}040\times7{,}5\times10^{-3}}{2} = 1{,}5\times10^{-4}\text{ mol}$$

soit : $\mathbf{n_{I_2}(360) = 1{,}5\times10^{-4}}$ **mol = 0,15 mmol**

2. Le calcul des quantités des autres espèces nécessite la détermination de leurs quantités initiales dans l'un des dix échantillons :

$$n_{H_2O_2}(0) = \frac{0{,}056\times50{,}0\times10^{-3}}{10} = 0{,}28\text{ mmol}$$

$$n_{I^-}(0) = \frac{0{,}20\times50{,}0\times10^{-3}}{10} = 1{,}00\text{ mmol}$$

L'acide sulfurique H_2SO_4 étant un **di**acide :

$$n_{H^+}(0) = \frac{\mathbf{2}\times3{,}0\times1{,}0\times10^{-3}}{10} = 0{,}60\text{ mmol}$$

On en déduit :

$\mathbf{n_{H_2O_2}(360)} = n_{H_2O_2}(0) - n_{I_2}(360) = \mathbf{0{,}13}$ **mmol**

$\mathbf{n_{I^-}(360)} = n_{I^-}(0) - 2\,n_{I_2}(360) = \mathbf{0{,}70}$ **mmol**

$\mathbf{n_{H^+}(360)} = n_{H^+}(0) - 2\,n_{I_2}(360) = \mathbf{0{,}30}$ **mmol**

1.5 Composition du système

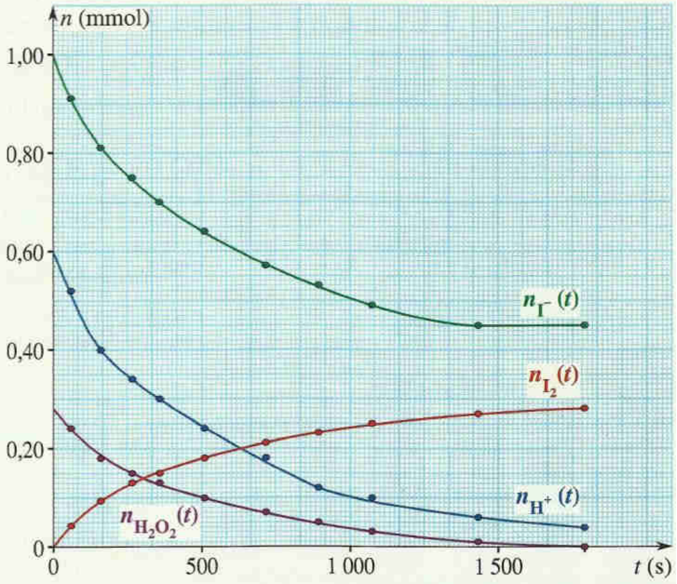
Comment déterminer facilement la composition du système à tout instant ?

Le dosage des différents échantillons obtenus à partir du mélange préparé à l'*activité 2* fournit $V_E(t)$.

Pour obtenir la composition du système à ces différents instants, il faut répéter les calculs de l'*exercice d'entraînement 1* pour chacune de ces dates ; il est commode d'utiliser un tableur qui fournit, à partir des valeurs de $V_E(t)$ et des formules établies, le tableau de valeurs suivant **[Doc. 6]**. On peut alors tracer les graphes correspondants **[Doc. 7]**.

t (s)	$V_E(t)$ (mL)	$n_{I_2}(t)$ (mmol)	$n_{H_2O_2}(t)$ (mmol)	$n_{I^-}(t)$ (mmol)	$n_{H^+}(t)$ (mmol)
0	0	0	0,28	1,00	0,60
60	2,2	0,044	0,24	0,91	0,51
160	4,8	0,096	0,18	0,81	0,41
270	6,5	0,13	0,15	0,74	0,34
360	7,5	0,15	0,13	0,70	0,30
510	9,0	0,18	0,10	0,64	0,24
720	10,5	0,21	0,07	0,58	0,18
900	11,5	0,23	0,05	0,54	0,14
1 080	12,5	0,25	0,03	0,50	0,10
1 440	13,5	0,27	0,01	0,46	0,06
1 800	14,0	0,28	0,00	0,44	0,04

Doc. 6 *Composition du système en fonction du temps.*



Doc. 7 *Graphes de $n_{I_2}(t)$, $n_{H_2O_2}(t)$, $n_{I^-}(t)$, et $n_{H^+}(t)$.*

> Pour s'entraîner : Ex. 1

2. Comment suivre, par des mesures physiques, l'évolution temporelle d'un système ?

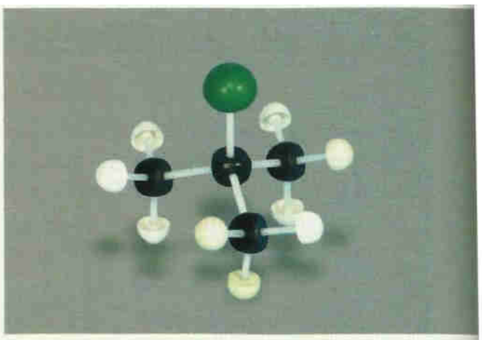
Lorsque certaines grandeurs physiques (optiques, mécaniques, électriques) dépendent, par une loi simple, de la concentration d'une ou de plusieurs espèces du mélange réactionnel, leur mesure permet de déterminer ces concentrations et d'en suivre les variations temporelles. Montrons-le sur l'exemple de la conductimétrie.

2.1 Utilisation de la conductimétrie

En solution dans un mélange eau-éthanol, le 2-chloro-2-méthylpropane $(CH_3)_3CCl$ **[Doc. 8]**, noté *R*Cl, subit une réaction d'hydrolyse d'équation :

$$RCl + H_2O\ (\ell) = ROH + H^+\ (aq) + Cl^-\ (aq)$$

La réaction produit des ions H^+ (aq) et Cl^- (aq), ce qui augmente la conductivité σ du milieu réactionnel.



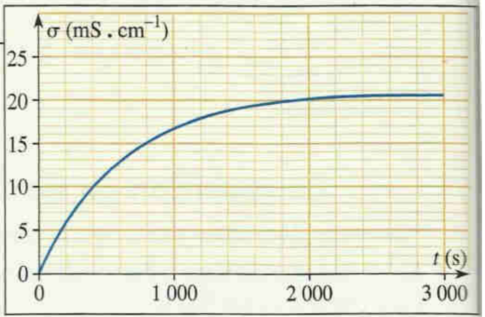
Doc. 8 *Modèle moléculaire du 2-chloro-2-méthylpropane.*

Activité 3

Comment suivre cette réaction par conductimétrie ?

- Introduire dans un bécher, 50 mL d'un mélange constitué de 30 mL d'eau distillée et de 20 mL d'éthanol[1] puis la sonde conductimétrique ; mettre en marche le conductimètre.
- Ajouter alors 2,0 mL (soit une quantité n_0 = 18 mmol) de $(CH_3)_3CCl$. Agiter pour homogénéiser, déclencher le chronomètre et relever, toutes les minutes, la conductivité $\sigma(t)$.
- Construire la courbe $\sigma = f(t)$.

Comment déduire de ces mesures l'avancement de la réaction d'hydrolyse ?



Doc. 9 *Aspect de la courbe σ(t).*

> Exploitation

Après étalonnage, le conductimètre affiche directement la conductivité σ de la solution. Les seuls ions présents étant les ions H^+ (aq) et Cl^- (aq), $\sigma(t)$, conductivité de la solution à l'instant t, est donnée par :

$$\sigma(t) = \lambda_{H^+} . [H^+](t) + \lambda_{Cl^-} . [Cl^-](t)$$

Établissons un tableau d'avancement :

Équation	RCl	$+ H_2O\ (\ell)$ =	ROH	$+ H^+(aq)$	$+ Cl^-\ (aq)$
Quantité à t = 0	n_0	excès	0	0	0
Quantité à t > 0	$n_0 - x(t)$	excès	$x(t)$	$x(t)$	$x(t)$
Quantité finale	0	excès	n_0	n_0	n_0

D'après ce tableau :

$$[H^+](t) = [Cl^-](t) = \frac{x(t)}{V}$$

On a alors :

$$\sigma(t) = (\lambda_{H^+} + \lambda_{Cl^-}) . \frac{x(t)}{V}$$

Dans un mélange d'éthanol et d'eau, les conductivités molaires ioniques λ_{H^+} et λ_{Cl^-} ne sont pas connues et il n'est pas possible de calculer l'avancement x à partir de cette relation.

[1] Le 2-chloro-2-méthylpropane est une espèce hydrophobe*, insoluble dans l'eau. L'utilisation d'éthanol permet d'obtenir un mélange réactionnel homogène.

Mesurons la conductivité d'un mélange identique, préparé depuis plusieurs jours : on peut admettre que la réaction est achevée et l'avancement final atteint ; il vaut : $x_f = n_0$.

On a donc : $\sigma_f = (\lambda_{H^+} + \lambda_{Cl^-}) \cdot \frac{n_0}{V}$ et : $\sigma(t) = (\lambda_{H^+} + \lambda_{Cl^-}) \cdot \frac{x(t)}{V}$

En faisant le quotient membre à membre de ces deux relations, il vient :

$$\frac{\sigma(t)}{\sigma_f} = \frac{x(t)}{n_0}$$

La mesure de la conductivité $\sigma(t)$ permet de suivre, en continu, l'avancement de la réaction d'hydrolyse.

2.2 Autres méthodes physiques de suivi

Lorsque la réaction met en jeu des espèces gazeuses et s'accompagne d'une variation de la quantité de matière gazeuse du système, l'étude de la pression du mélange gazeux, à température et volume constants (ou du volume, à température et pression constantes), permet de suivre l'évolution du mélange [**Doc. 10**]. Cette technique est abordée dans les *difficultés du chapitre* et dans *exploiter un énoncé.*

Doc. 10 *Capteur de pression.*

Par rapport aux méthodes chimiques, les méthodes physiques ont l'avantage de fournir des mesures rapides et en continu. De plus, elles ne nécessitent souvent que de faibles quantités de réactifs. Elles sont de plus en plus utilisées, en particulier pour étudier des systèmes évoluant de manière rapide. L'une des méthodes physiques les plus courantes est la **spectrophotométrie.**

> *Pour s'entraîner : Ex. 3, 4 et 5*

3. Qu'est-ce que la spectrophotométrie ?

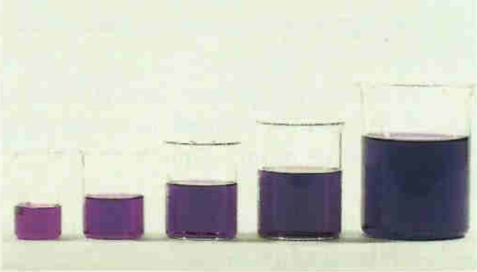
Rappelons quelques-unes des caractéristiques du phénomène d'absorption de la lumière*, déjà présenté en classe de Seconde.

3.1 Couleur d'une solution

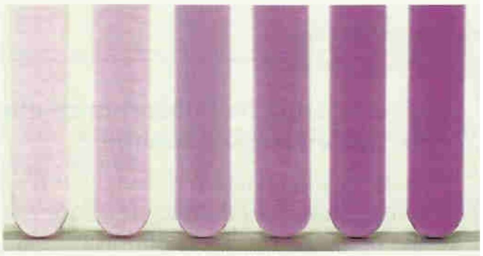
Exploitons l'*activité préparatoire B*, page 43.

- Les longueurs d'onde des radiations composant la lumière blanche sont comprises entre 400 et 800 nm.
- L'eau et le verre non teinté transmettent toutes les radiations visibles.
- Les bandes sombres présentes dans le spectre du ***document 2b***, page 43, montrent que les radiations bleues sont absorbées par la solution jaune de tartrazine. On peut donc conclure : **une solution colorée est une solution qui absorbe certaines radiations du spectre visible** ; sa couleur, qui résulte de la superposition des teintes des radiations non absorbées, est complémentaire de celle des radiations absorbées.
- Comme on pouvait le prévoir d'après la conclusion précédente, la solution de bleu patenté absorbe les radiations rouge et orangée (***document 2c***, page 43).
- Un faisceau lumineux qui traverse une solution colorée peut être plus ou moins absorbé. D'après les ***documents 11*** et ***12***, on constate qualitativement que :

La proportion de lumière absorbée augmente quand l'épaisseur de solution augmente ou quand la concentration de la solution augmente.



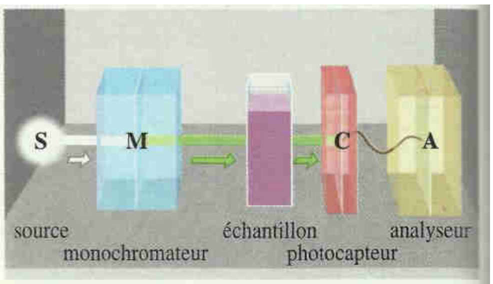
Doc. 11 *Une solution diluée de permanganate de potassium est répartie dans des béchers de tailles croissantes : la coloration semble de plus en plus intense quand l'épaisseur de solution augmente.*



Doc. 12 *Dans des récipients d'épaisseur identique, la coloration semble de plus en plus intense quand la concentration de la solution augmente.*

3.2 Étude quantitative de l'absorption

L'étude quantitative de l'absorption s'effectue avec un spectrophotomètre **[Doc. 13]**, qui fournit l'**absorbance** de la solution.



Doc. 13 *Schéma de principe d'un spectrophotomètre.*
Un spectrophotomètre comporte :
– une source de lumière blanche ;
– un monochromateur ;*
– une cuve contenant l'échantillon étudié ;
– un photocapteur qui convertit l'intensité lumineuse transmise en un signal électrique ;
– un analyseur qui traite le signal électrique et fournit la grandeur mesurée, l'absorbance.

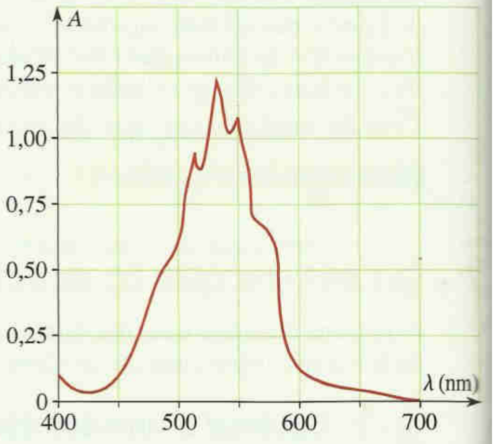
- *Qu'est-ce que l'absorbance d'une solution ?*

- **L'absorbance *A* est une grandeur sans dimension.**
- **C'est une grandeur additive : elle est la somme des absorbances dues à la cuve, au solvant et aux substances dissoutes.**
- **Pour chaque radiation de longueur d'onde λ, l'*absorbance A* mesure la proportion de lumière absorbée par la solution : *A* est nulle si la radiation n'est pas absorbée ; *A* est d'autant plus grande que la radiation est plus absorbée.**

Ainsi une absorbance égale à 1 signifie que 10 % de la lumière sont transmis et donc que 90 % ont été absorbés par la cuve et la solution.
Pour obtenir l'absorbance des seules espèces dissoutes, il faut **faire un blanc** c'est-à-dire faire une mesure avec la cuve pleine de solvant et régler le zéro d'absorbance sur la valeur correspondante.

- *De quoi dépend l'absorbance d'une solution ?*

La courbe représentant l'absorbance *A* en fonction de la longueur d'onde λ est appelée **courbe d'analyse spectrale** ou **spectre** de la solution **[Doc. 14]**.



Doc. 14 *Spectre d'une solution de permanganate de potassium.*

***A* dépend de la nature de l'espèce traversée par la lumière et de la longueur d'onde de la radiation.**

Nous avons déjà noté **[Doc. 11]** que la lumière est d'autant plus absorbée que l'épaisseur de solution traversée est plus grande. Une étude expérimentale permet de montrer que :

***A* est *proportionnelle* à l'épaisseur ℓ de solution traversée par le faisceau lumineux.**

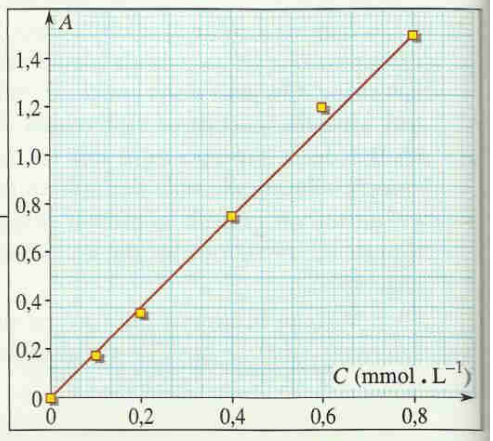
Nous avons également remarqué **[Doc. 12]** que la proportion de lumière absorbée augmente quand la concentration de la solution augmente.

Activité 4

Quelle relation lie l'absorbance d'une solution et la concentration effective en espèce colorée ?

Sélectionner la radiation de longueur d'onde λ = 540 nm. Mesurer l'absorbance, pour cette longueur d'onde, de solutions de permanganate de potassium à 0,10 ; 0,20 ; 0,40 ; 0,60 et 0,80 mmol.L^{-1}, en utilisant des cuves identiques. Tracer la courbe $A = f(C)$ **[Doc. 15]**.

Que peut-on en déduire ?



Doc. 15 *Absorbance, pour λ = 540 nm, de solutions de permanganate de concentration croissante.*

> Exploitation

La courbe $A = f(C)$ est une droite passant par l'origine : cela montre que, dans le domaine de concentration utilisé, l'absorbance d'une solution de permanganate de potassium est proportionnelle à la concentration en ions permanganate MnO_4^-, seule espèce absorbant cette radiation dans la solution.

Ces conclusions générales constituent la loi de BEER-LAMBERT :

> **Loi de BEER-LAMBERT :**
>
> **L'absorbance d'une espèce colorée, en solution diluée est *proportionnelle* à la concentration effective C de cette espèce et à l'épaisseur ℓ de solution traversée par le faisceau lumineux :**
>
> $$A = \varepsilon . \ell . C$$

Le coefficient ε, qui dépend, entre autres, de la nature de l'espèce dissoute et de la longueur d'onde de la radiation utilisée, traduit l'aptitude de cette espèce à absorber cette radiation : il est appelé **coefficient d'absorption molaire.**

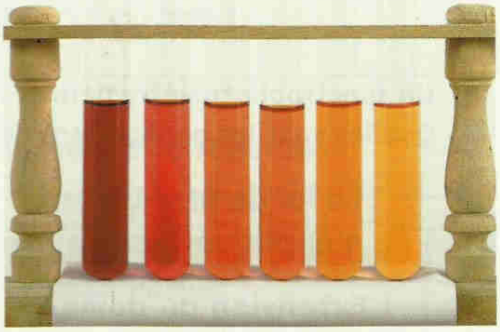
C'est cette absorbance variable en fonction de la longueur d'onde qui est à l'origine de la diversité de coloration des corps.

3.3 Courbe d'étalonnage d'un spectrophotomètre

La courbe $A = f(C)$ constitue la **courbe d'étalonnage** du spectrophotomètre utilisé ; elle permet de déterminer la concentration d'une solution de la substance étudiée.

Afin d'augmenter la sensibilité de la méthode, on utilise généralement une longueur d'onde correspondant à un maximum d'absorption, c'est-à-dire à un maximum du spectre $A = f(\lambda)$.

Cette méthode est alors beaucoup plus précise que les méthodes colorimétriques utilisant une échelle de teinte *[Doc. 16]*.



Doc. 16 *Échelle de teinte.*
Lorsqu'une seule espèce est colorée, on peut utiliser la colorimétrie avec échelle de teinte.
On compare la teinte que prend le tube contenant le système étudié à celle des tubes témoins de l'échelle de teinte : on obtient un encadrement de la concentration en espèce colorée.

La loi de BEER-LAMBERT n'est pas vérifiée si l'absorbance de la solution est trop forte.

Une absorbance supérieure à 2 signifie que moins de 1 % de la lumière incidente a traversé la solution. La sensibilité du photocapteur est alors généralement insuffisante pour fournir une réponse fiable : il faut alors diluer les solutions utilisées.

Exercice d'entraînement 2

Dosage spectrophotométrique

Pour doser par spectrophotométrie une solution jaune orangée de dichromate de potassium, $2\ K^+ (aq) + Cr_2O_7^{2-} (aq)$, on a préparé cinq solutions, de concentrations C différentes.

La mesure de leur absorbance, à une longueur d'onde λ voisine de 400 nm, a donné les résultats suivants :

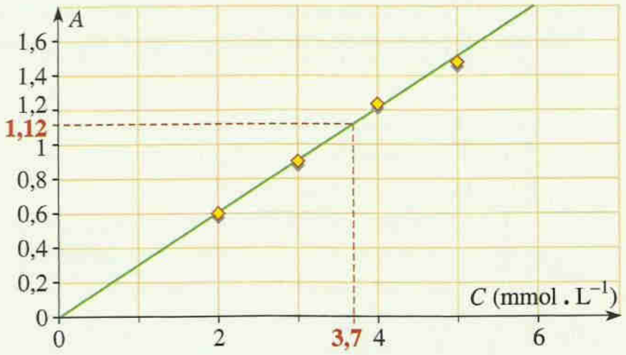
C (mmol . L⁻¹)	5,0	4,0	3,0	2,0	1,0
A	1,48	1,24	0,90	0,59	0,31

1. Tracer la courbe d'étalonnage $A = f(C)$.

2. Une solution de concentration C' inconnue a, dans les mêmes conditions de mesure, une absorbance : $A' = 1{,}12$.

En déduire C'.

> ***Pour s'entraîner : Ex. 6 et 7***



1. Le graphe est une droite passant par l'origine : **la loi de BEER-LAMBERT est vérifiée.**

2. C' peut être déterminée par lecture directe sur la courbe d'étalonnage $A = f(C)$. On lit :

$$C' = 3{,}7 \text{ mmol} . L^{-1}$$

Exercices du chapitre Chimie 3 : Suivi temporel d'une réaction chimique

Applications directes

Suivre, par des titrages, l'évolution temporelle d'un système

(§ 1 du cours)

1. Exploiter un suivi temporel

À 25 °C, une solution contenant des ions peroxodisulfate $S_2O_8^{2-}$ (aq) et des ions iodure I^- (aq) se transforme lentement. Le tableau ci-après traduit l'évolution d'un système contenant initialement 10,0 mmol de peroxodisulfate d'ammonium et 50,0 mmol d'iodure de potassium.

t (min)	0	2,5	5	10	15	20	25	30
$n_{S_2O_8^{2-}}$ (mmol)	10,0	9,0	8,3	7,05	6,15	5,4	4,9	4,4

1. Écrire, avec les nombres stœchiométriques entiers les plus petits possibles, l'équation de la réaction, sachant qu'elle fournit du diiode et des ions sulfate SO_4^{2-} (aq).
Établir le tableau d'avancement correspondant.

2. Par quelle(s) méthode(s) peut-on suivre le déroulement de la réaction ?

3. Exprimer l'avancement $x(t)$ en fonction de $n_{S_2O_8^{2-}}$. Calculer $x(t = 15 \text{ min})$ et en déduire la composition du mélange réactionnel à cet instant.

4. Tracer la courbe $x = f(t)$ avec l'échelle : 1 cm pour 1 mmol ; 2 cm pour 2,5 min. En déduire la composition du mélange réactionnel pour $t = 7{,}5$ min.

5. Déterminer la composition du mélange réactionnel lorsque l'évolution du système sera achevée.

Suivre, par des méthodes physiques, l'évolution temporelle d'un système

(§ 2 du cours)

3. Utiliser la conductimétrie

On se propose d'étudier la cinétique de la réaction de l'éthanoate (acétate) d'éthyle avec l'hydroxyde de sodium. Cette réaction, lente, est appelée *saponification* et a pour équation :

$$CH_3COOC_2H_5 (\ell) + Na^+ (aq) + HO^- (aq) = Na^+ (aq) + CH_3COO^- (aq) + C_2H_5OH (aq)$$

À l'instant $t = 0$, on introduit de l'éthanoate d'éthyle dans la solution d'hydroxyde de sodium de manière à obtenir un volume V de mélange où les concentrations des deux espèces sont égales à $C(0) = 10 \text{ mmol.L}^{-1}$. Soit $x(t)$ l'avancement de la réaction à un instant t quelconque.

1. Compléter le tableau d'avancement suivant (où *Et* représente le groupe éthyle), en exprimant les différentes quantités de matière en fonction de V, $C(0)$ et $x(t)$:

	CH_3CO_2Et +	HO^-	= $CH_3CO_2^-$ +	$EtOH$
À $t = 0$	$C(0).V$	$C(0).V$	0	0
En cours de réaction				
En fin de réaction				

2. Exprimer la quantité d'ions sodium Na^+ (aq) initialement présent dans le système. Comment varie cette quantité au cours du temps ?

3. Soit $C(t)$ la concentration en ions $CH_3CO_2^-$ (aq) à l'instant t. Exprimer la composition du mélange réactionnel en fonction de $C(t)$ et $C(0)$ et V.

4. On suit cette réaction en relevant, toutes les minutes, la conductivité $\sigma(t)$ fournie par un conductimètre. Exprimer la conductivité $\sigma(t)$ de la solution en fonction de la composition de la solution et des conductivités ioniques molaires, λ_{Na^+}, $\lambda_{CH_3CO_2^-}$ et λ_{HO^-}.

5. On détermine, à différentes dates t, la valeur du quotient :

$$y(t) = \frac{\sigma(t)}{\sigma(0) - \sigma_f} \quad \text{où } \sigma_f = \sigma(\infty)$$

On trouve :

t (min)	0	5	9	13	20	27	∞
$y(t)$	1,56	1,315	1,193	1,107	0,994	0,923	0,560

Exprimer la différence $[\sigma(0) - \sigma_f]$. Montrer que l'on peut déduire du tableau l'expression de $x(t)$. Calculer $x(t)$ pour les différentes dates du tableau. Tracer la courbe correspondante.

6. Déterminer, à l'aide du graphique, la durée nécessaire pour que la moitié de l'ester initialement présent ait été saponifié.

4. Utiliser la volumétrie

(voir les difficultés du chapitre)

L'acide chlorhydrique réagit sur le zinc en donnant du dihydrogène et une solution de chlorure de zinc (II) :

$$2H^+ (aq) + 2Cl^- (aq) + Zn (s) = H_2 (g) + Zn^{2+} (aq) + 2Cl^- (aq)$$

À l'instant $t = 0$, on introduit une masse $m = 1{,}0$ g de zinc en poudre dans un ballon contenant $v = 40$ mL d'une solution d'acide chlorhydrique de concentration molaire $C_A = 0{,}50 \text{ mol.L}^{-1}$. On recueille le gaz dihydrogène formé au cours du temps et on en mesure le volume $V(H_2)$. On obtient ainsi le tableau :

t (min)	0	1	2	3	4	5
$V(H_2)$ (mL)	0	6,3	9,9	12,0	13,5	14,2

1. Calculer la quantité de dihydrogène recueillie aux différentes dates, sachant que, dans ces conditions, le volume molaire des gaz V_m est de 24 L.mol^{-1}.

2. Exprimer l'avancement $x(t)$ en fonction de $V(H_2)(t)$ et de V_m. Calculer $x(t)$ pour les différentes dates du tableau. Tracer la représentation graphique de $x(t)$.

3. Exprimer les quantités de matière des différents constituants en fonction de $x(t)$.

4. Déterminer, à la date $t = 3$ min, la composition (en quantités de matière) du mélange réactionnel. En déduire la concentration en ions zinc (II) dans la solution.

5. Pour quelle date, $V(H_2)(t)$ est-il égal à 8,0 mL ? En déduire la composition du mélange réactionnel à cet instant.

5. Utiliser la manométrie

(voir exploiter un énoncé)

La réaction de décomposition de l'oxyde de diazote N_2O a pour équation : $N_2O (g) = N_2 (g) + \frac{1}{2} O_2 (g)$

Elle a été proposée pour obtenir une atmosphère convenable dans les capsules spatiales. Sa cinétique a été étudiée en introduisant dans un récipient de volume V constant, préalablement vidé, une quantité a d'oxyde de diazote, et en mesurant, à température constante, la pression totale $P(t)$ à l'intérieur de l'enceinte en fonction du temps :

t (min)	0	12	25	45	90
$P(t)$ (kPa)	100,0	106,2	112,0	119,5	131,4

1. Établir le tableau d'avancement correspondant. Exprimer la quantité totale de matière gazeuse n_g à un instant t en fonction de a et de l'avancement $x(t)$.

2. En appliquant l'équation des gaz parfaits à l'instant initial ($t = 0$, $P = P(0)$) et à l'instant t, exprimer $x(t)$ en fonction des caractéristiques du dispositif expérimental, le volume V et la température T, et des pressions $P(t)$ et de $P(0)$.

3. Sachant que $V = 3{,}00$ L et que $\theta = 600$ °C, exprimer numériquement $x(t)$ en fonction de $P(t)$.

4. Utiliser éventuellement un tableur pour obtenir $x(t)$ puis tracer la courbe correspondante. En déduire la composition du mélange réactionnel pour $t = 60$ min.

5. Pourquoi faut-il maintenir constante la température ?

Donnée : $R = 8{,}314 \text{ J.K}^{-1}.\text{mol}^{-1}$.

Exercices du chapitre Chimie 3 : Suivi temporel d'une réaction chimique

Utiliser la spectrophotométrie

(§ 3 du cours)

6. Tracer un spectre d'absorption

On a mesuré l'absorbance A d'une solution acide de dichromate de potassium, $2K^+$ (aq) + $Cr_2O_7^{2-}$ (aq), de concentration $C = 4$ mmol.L^{-1} à différentes longueurs d'onde. Les résultats obtenus figurent dans le tableau ci-dessous :

λ(nm)	390	400	410	420	430	440	450	460	470
A	1,67	1,10	0,885	0,95	1,08	1,18	1,19	1,14	1,00

λ(nm)	480	490	500	510	520	530	540	560	570
A	0,83	0,704	0,47	0,31	0,107	0,107	0,053	0,011	0

1. Tracer la courbe $A = f(\lambda)$.

2. Quelles sont les radiations les plus absorbées par la solution ? Quelles sont les couleurs correspondantes ?

3. Ces résultats expérimentaux permettent-ils d'expliquer la couleur orangée de la solution ? À quel ion est due cette couleur ?

4. Tracer, sur le même graphique, l'aspect du spectre d'une solution acide de dichromate de potassium, de concentration $C' = 2$ mmol.L^{-1}.

Utilisation des acquis

9. Oxydation de l'acide oxalique

Les ions permanganate MnO_4^- (aq) en milieu acide oxydent lentement l'acide oxalique $H_2C_2O_4$ (aq) en dioxyde de carbone. Les couples mis en jeu sont : MnO_4^- (aq) / Mn^{2+} (aq) et CO_2 (aq) / $H_2C_2O_4$ (aq).

1. Établir l'équation de cette réaction.

On prépare 20 mL d'une solution aqueuse de permanganate de potassium à 0,20 mol.L^{-1}, acidifié avec de l'acide sulfurique en excès et 20 mL d'une solution aqueuse d'acide oxalique à 0,50 mol.L^{-1}. On mélange rapidement ces deux solutions et l'on détermine la concentration $C(t)$ des ions permanganate restant dans le mélange au cours du temps :

***t*(min)**	0	1	2	3	4	5	6	7	8
***C*(mol.L^{-1})**	C_0	96	93	60	30	12	5	3	2

2. Établir le tableau d'avancement de ce système. Calculer la quantité d'ions permanganate initialement présents dans le mélange et leur concentration C_0. Reste-t-il de l'acide oxalique lorsque le système cesse d'évoluer ?

3. Exprimer l'avancement $x(t)$ en fonction de $C(t)$, $C(0)$ et de V, volume total du mélange.

4. Utiliser éventuellement un tableur pour obtenir les valeurs de $x(t)$. En déduire la composition du mélange réactionnel pour $t = 4$ min.

5. Tracer la courbe $x = f(t)$.

6. En déduire, pour $t = 2{,}5$ min, la composition du mélange réactionnel.

7. Décrire deux méthodes, l'une chimique, l'autre physique permettant de suivre le déroulement de la réaction.

10. Suivi manométrique d'une réaction

(voir exploiter un énoncé)

Chauffé à 300 °C, l'azométhane gazeux $H_3C-N=N-CH_3$ se décompose lentement en diazote et éthane, tous deux gazeux. Le déroulement de cette réaction a été étudié en introduisant dans un récipient de volume V constant, préalablement vidé, une quantité a d'azométhane, et en mesurant, à température constante, la pression totale $P(t)$ à l'intérieur de l'enceinte en fonction du temps :

***t*(min)**	0	10	20	33	46	65
***P*(*t*) (kPa)**	57,3	65,3	73,2	81,3	87,4	94,2

1. Écrire l'équation de cette réaction de décomposition. Établir le tableau d'avancement correspondant.

2. Exprimer la quantité totale de matière gazeuse n_g à un instant t en fonction de a et de l'avancement $x(t)$.

3. En appliquant l'équation du gaz parfait à l'instant initial [$t = 0$, $P = P(0)$] et à l'instant t [$P = P(t)$], exprimer $x(t)$ en fonction des caractéristiques du dispositif expérimental, du volume V, de la température T et des pressions $P(t)$ et de $P(0)$.

4. Sachant que $V = 400$ mL et que $\theta = 300$ °C, exprimer numériquement $x(t)$ en fonction de $P(t)$.

5. Déterminer, en utilisant éventuellement un tableur, les valeurs de $x(t)$, puis tracer la courbe correspondante. En déduire la composition du mélange réactionnel pour $t = 40$ min.

6. Pourquoi est-il nécessaire de maintenir constante la température ?

Donnée : $R = 8{,}314$ J.K^{-1}.mol^{-1}.

11. Étude cinétique par suivi spectrophotométrique

On se propose d'étudier la réaction lente de l'eau oxygénée avec les ions iodure en présence d'acide sulfurique, réaction considérée comme totale. L'équation de la réaction qui modélise la transformation d'oxydoréduction s'écrit :

$$H_2O_2\ (aq) + 2\ I^-\ (aq) + 2\ H_3O^+\ (aq) = I_2\ (aq) + 4\ H_2O\ (\ell)$$

La solution de diiode formée étant colorée, la transformation est suivie par spectrophotométrie.

1. Étude théorique de la réaction

a. Donner la définition d'un oxydant et celle d'un réducteur.

b. Identifier, dans l'équation de la réaction étudiée, les deux couples d'oxydoréduction mis en jeu et écrire leurs demi-équations.

2. Suivi de la réaction

À la date $t = 0$ s, on mélange un volume $V_1 = 20{,}0$ mL d'une solution d'iodure de potassium de concentration $C_1 = 0{,}10$ mol.L^{-1} acidifiée avec de l'acide sulfurique en excès, 8,0 mL d'eau et un volume $V_2 = 2{,}0$ mL d'eau oxygénée à la concentration $C_2 = 0{,}10$ mol.L^{-1}.

On remplit une cuve spectrophotométrique, et on relève les valeurs de l'absorbance au cours du temps. On détermine alors, grâce à la loi de Beer-Lambert, la concentration $[I_2]$ du diiode formé :

***t*(s)**	0	126	434	682	930	1 178	1 420	∞
$[I_2]$ (mmol.L^{-1})	0,00	1,74	4,06	5,16	5,84	6,26	6,53	

a. Le mélange initial est-il stœchiométrique ?

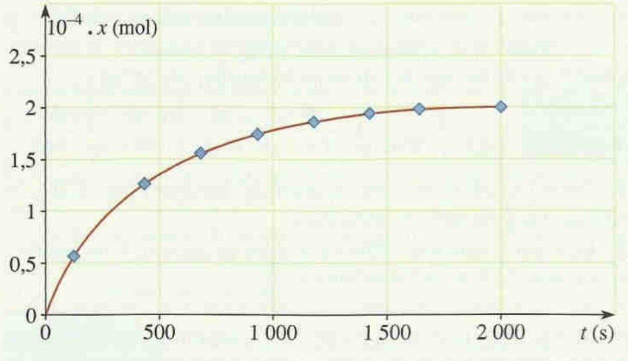
b. Établir le tableau d'avancement de la réaction.

c. Établir la relation entre $[I_2]$ et l'avancement x de la réaction.

d. Déterminer l'avancement maximal. En déduire la valeur théorique de $[I_2]$ lorsque la transformation est terminée.

3. Exploitation des résultats

La courbe de la page suivante représente les variations de l'avancement x de la transformation en fonction du temps.



a. Donner la composition du mélange réactionnel pour $t = 500$ s.

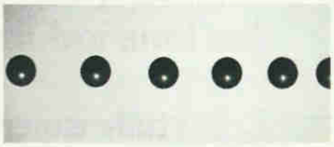
b. Déterminer la durée au bout de laquelle la quantité initiale d'eau oxygénée a été divisée par 2.

Bac, Polynésie, 2003

Chimie 4 : Vitesse d'une réaction chimique

Activités préparatoires

A. Avancement d'un mobile et vitesse de déplacement



Doc. 1 *Chronophotographie du mouvement rectiligne d'une bille lancée sur un plan incliné ascendant.*

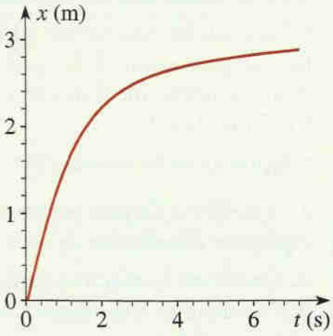
Soit un mobile supposé ponctuel P se déplaçant le long d'un axe Ox **[Doc. 1]** : sa position instantanée est définie par son abscisse $x(t)$ **[Doc. 2]**.

Cependant, la connaissance de $x(t)$ ne renseigne pas directement sur la rapidité du déplacement de P.

Pour traduire cette rapidité, on introduit, en physique, le concept de *vitesse*.

1. *Comment définir la vitesse v de P ?*
2. *Comment déterminer cette vitesse à l'instant de date t_i à partir de la courbe représentative de $x = f(t)$?*

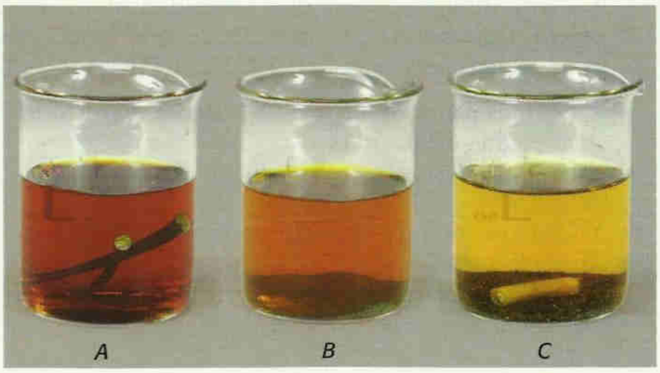
Voir § 2 du cours, p. 68 et Ex. 1



Doc. 2 *Variation de l'abscisse x de P au cours du temps.*

B. Réaction dont l'un des réactifs est solide

- Dans trois béchers, introduire le même volume d'une solution S de diiode puis ajouter, dans le bécher A, quelques clous en fer, et dans les béchers B et C, une masse de limaille de fer voisine de celle des clous. Dans le bécher C, maintenir une agitation.
- Comparer l'aspect des trois béchers après quelques minutes **[Doc. 3]**.



Doc. 3 *Évolution des trois systèmes A, B et C.*

1. *Sachant que les couples d'oxydoréduction mis en jeu sont I_2 (aq) / I^- (aq) et Fe^{2+} (aq) / Fe (s), écrire l'équation de la réaction qui se produit. Comment se manifeste pratiquement l'évolution du système ?*
2. *Qu'est-ce qui différencie les systèmes A et B ? Qu'est-ce qui différencie les systèmes B et C ? Comment expliquer les différences de teintes observées ?*

Voir § 4.2 du cours, p. 72 et Ex. 10

Comment évaluer la rapidité d'une transformation chimique ?

Chimie 4 : Vitesse d'une réaction chimique

1. Comment évolue un système contenant des ions iodure et peroxodisulfate ?

1.1 Étude expérimentale

Activité 1

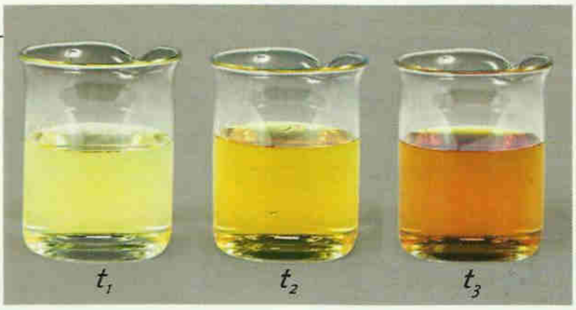
Quelle réaction se déroule entre les ions I^- et $S_2O_8^{2-}$?

- Dans un bécher, verser 50 mL d'une solution incolore de peroxodisulfate de potassium, $2\ K^+\ (aq) + S_2O_8^{2-}\ (aq)$, à 0,10 mol.L^{-1}, puis 50 mL d'une solution, incolore elle aussi, d'iodure de potassium, $K^+\ (aq) + I^-\ (aq)$, à 0,50 mol.L^{-1}.
- Agiter pour homogénéiser la solution et observer **[Doc. 1]**.

1. Quelle est l'espèce responsable de la coloration observée ? Comment expliquer l'évolution de cette coloration ?

2. Quelle est la réaction qui se produit ? Écrire son équation sachant que les couples d'oxydoréduction mis en jeu sont $S_2O_8^{2-}\ (aq)\ /\ SO_4^{2-}\ (aq)$ et $I_2\ (aq)\ /\ I^-\ (aq)$.

3. Proposer une méthode physique et une méthode chimique pour suivre l'évolution de cette réaction dans le temps.



Doc. 1 *Évolution temporelle d'un système contenant des ions peroxodisulfate et des ions iodure :*

$t_3 > t_2 > t_1$

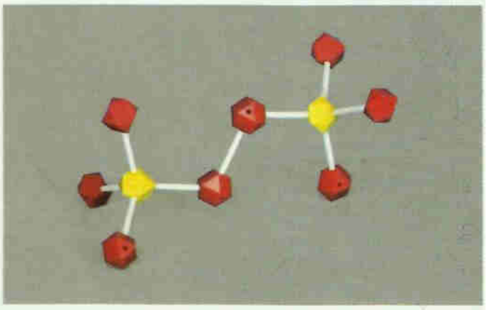
> Exploitation

- L'apparition progressive de la coloration jaune, caractéristique des molécules I_2 (aq), montre que ces molécules sont formées par une réaction lente entre les ions peroxodisulfate $S_2O_8^{2-}$ et les ions iodure I^-.
- Les ions peroxodisulfate $S_2O_8^{2-}$ **[Doc. 2]** oxydent les ions iodure I^- selon une réaction d'équation :

$$2\ I^-\ (aq) + S_2O_8^{2-}\ (aq) = I_2\ (aq) + 2\ SO_4^{2-}\ (aq) \qquad (1)$$

- Cette réaction n'étant pas trop rapide, elle peut être suivie en dosant le diiode formé.

On peut également utiliser la spectrophotométrie puisque la réaction met en jeu une seule espèce colorée, le diiode.



Doc. 2 *L'ion peroxodisulfate présente, comme la molécule d'eau oxygénée H_2O_2, l'enchaînement : –O–O– Ce groupe, appelé peroxo, leur confère des propriétés oxydantes.*

1.2 Détermination de la composition instantanée du système par spectrophotométrie

Après étalonnage du spectrophotomètre avec des solutions de diiode de concentrations connues, le suivi de l'évolution du mélange préparé à l'*activité 1* est effectué par spectrophotométrie.

La concentration instantanée de diiode peut se déduire de l'absorbance $A\ (t)$, grâce à la loi de BEER-LAMBERT **[Doc. 3]** :

$$[I_2](t) = \frac{A(t)}{k}$$

le coefficient k ayant été déterminé lors de l'étalonnage.

t (min)	0	2	3,5	5	8
A (t)	0,0	0,21	0,316	0,434	0,61
$[I_2]$ (t)	0,0	8,0	12,0	16,5	23,2
t (min)	10	13	20	25	30
A (t)	0,72	0,82	1,015	1,09	1,16
$[I_2]$ (t)	27,2	31,2	38,6	41,6	44,1
t (min)	35	40	50	60	
A (t)	1,18	1,23	1,28	1,29	
$[I_2]$ (t)	45,0	46,7	48,6	49,1	

Doc. 3 *La concentration $[I_2]$ (t) du diiode se déduit de l'absorbance A (t), mesurée pour λ = 600 nm.*

Activité 2

Comment déterminer les concentrations à différents instants ?

Établissons le tableau d'avancement de la réaction étudiée à l'*activité 1*, avec $x\,(t)$ l'avancement de la réaction à l'instant t.

Équation	$2\ I^-$ (aq) +	$S_2O_8^{2-}$ (aq) =	I_2 (aq) +	$2\ SO_4^{2-}$ (aq)
Quantité initiale	$n_{I^-}(0)$	$n_{S_2O_8^{2-}}(0)$	0	0
Quantité à t	$n_{I^-}(0) - 2\,x\,(t)$	$n_{S_2O_8^{2-}}(0) - x\,(t)$	$x\,(t)$	$2\,x\,(t)$

1. En déduire la relation entre l'avancement de la réaction, le volume V du système et la concentration instantanée en diiode.

2. Exprimer les concentrations en fonction de la concentration instantanée en diiode.

3. En utilisant éventuellement un tableur, calculer les concentrations des autres espèces, puis tracer les courbes correspondantes.

4. Que peut-on en conclure concernant la rapidité d'évolution du système ?

› Exploitation

- Le tableau d'avancement décrivant la composition du système montre que l'avancement de la réaction à un instant t est égal à la quantité de diiode formé à cet instant **[Doc. 4]** :

$$x\,(t) = n_{I_2}(t)$$

En reliant la concentration et la quantité de diiode, on a : $x\,(t) = [I_2](t)\,.\,V$

- Toutes les espèces étant dissoutes, il suffit, pour obtenir les concentrations, de diviser toutes les quantités de matière par le volume du mélange réactionnel ; on obtient ainsi :

$$[S_2O_8^{2-}](t) = [S_2O_8^{2-}](0) - \frac{x(t)}{V} = [S_2O_8^{2-}](0) - [I_2](t)$$

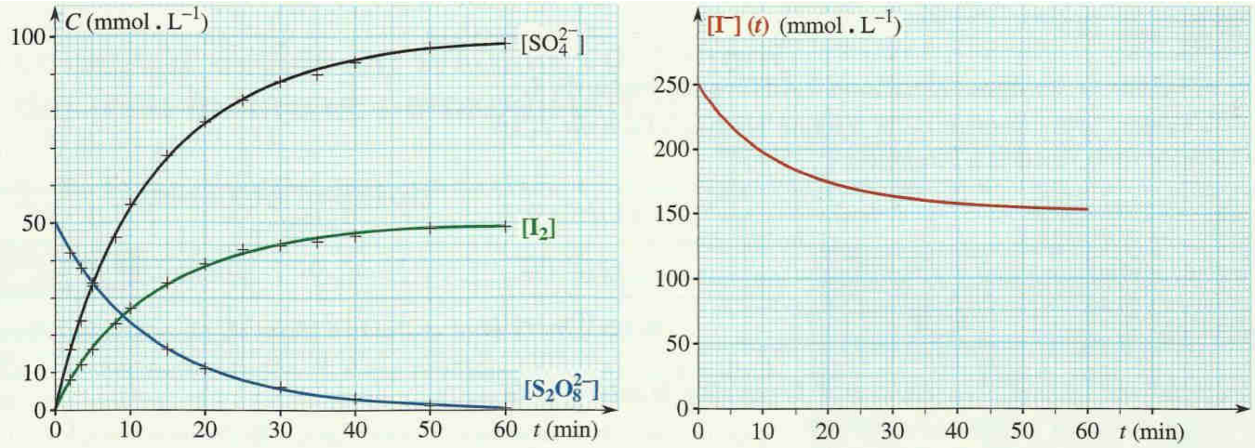
$$[SO_4^{2-}](t) = 2\,\frac{x(t)}{V} = 2\,[I_2](t)$$

$$[I^-](t) = [I^-](0) - 2\,\frac{x(t)}{V} = [I^-](0) - 2\,[I_2](t)$$

- Les valeurs de $[I_2](t)$ et les formules établies ci-dessus, permettent d'obtenir le tableau suivant.

t (min)	0	2	3,5	5	8	10	13	20	25	30	35	40	50	60
$[I_2]$ (t)	**0**	**8**	**12**	**16,5**	**23,2**	**27,2**	**31,2**	**38,6**	**41,6**	**44,1**	**45,0**	**46,7**	**48,6**	**49,1**
$[SO_4^{2-}]$ (t)	0,0	16	24	33	46,4	54,4	62,4	77,2	83,2	88,2	90,0	93,4	97,2	98,2
$[I^-]$ (t)	**250**	**218**	**202**	**184**	**157**	**141**	**125**	**95,6**	**83,6**	**73,6**	**70,0**	**63,2**	**55,6**	**53,6**
$[S_2O_8^{2-}]$ (t)	**50**	**42**	**38**	**33,5**	**26,8**	**22,8**	**18,8**	**11,4**	**8,4**	**5,9**	**5,0**	**3,3**	**1,4**	**0,9**

On peut alors tracer les graphes correspondants $C\,(t)$ pour chacune des espèces **[Doc. 5]**.



Doc. 5 *Évolution en fonction du temps des concentrations des espèces SO_4^{2-}, I_2, $S_2O_8^{2-}$ et I^-.*

- Les variations des concentrations sont de plus en plus faibles au fur et à mesure que la réaction se déroule : l'évolution du système se fait de moins en moins rapidement au cours du temps.

Pour décrire plus précisément la **rapidité** d'évolution du système à un instant, on introduit la notion de **vitesse de réaction**.

Soit une fonction f de la variable t. En physique, sa dérivée f'(t) est généralement notée : $\frac{df}{dt}$

2. Comment définir la vitesse de réaction ?

2.1 Vitesse de déplacement en mécanique

Exploitons l'*activité préparatoire A,* page 65.

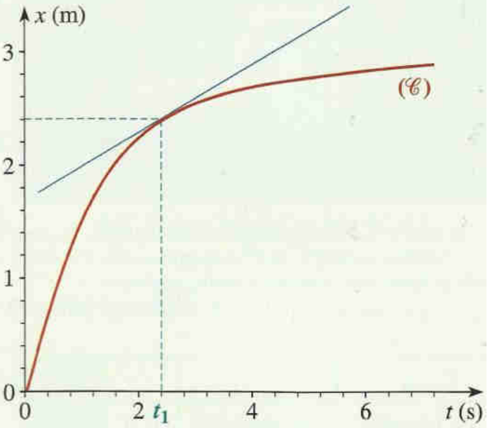
- La vitesse v du mobile P est égale, à tout instant, à la dérivée temporelle de l'abscisse x de P : $v = \frac{dx}{dt}$

En pratique, on ne dispose généralement pas de l'expression de la fonction $x(t)$ mais seulement de la courbe représentant $x(t)$ **[Doc. 6]**.

Cela suffit pour déterminer la valeur de la dérivée de la fonction $x(t)$ à l'instant de date t_1.

- La dérivée de la fonction $x(t)$ pour $t = t_1$ est égale au coefficient directeur de la tangente à la courbe représentant $x(t)$ au point d'abscisse t_1.

La vitesse d'une réaction chimique peut se définir de manière analogue.



Doc. 6 *La tangente à la courbe x(t), pour la date t_1, permet de déterminer la vitesse du mobile P à cet instant.*

2.2 Vitesse volumique de réaction

La vitesse volumique $v(t)$ d'une réaction se déroulant dans un volume V, est égale à la dérivée temporelle de l'avancement x de la réaction, divisée par le volume V :

$$v(t)\ \frac{1}{V}.\frac{dx}{dt}$$

La vitesse volumique de réaction est égale au quotient d'une quantité de matière par le produit d'un volume et d'un temps : on l'exprime en général en mole par litre et par seconde (mol . L^{-1} . s^{-1}).

Selon les systèmes étudiés, les quantités de matière peuvent aussi être exprimées en millimole ou en micromole et les durées en minute, en heure ou en jour.

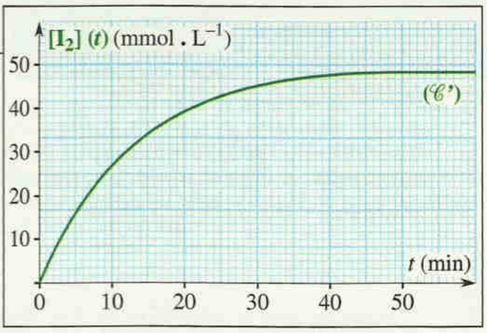
Pour déterminer la vitesse de réaction v à la date t_1, à partir de la courbe ($\mathscr{C}$) représentant l'avancement $x(t)$:
– on mesure la pente de la tangente à ($\mathscr{C}$) au point d'abscisse t_1 ;
– on divise cette pente par le volume du système.

Activité 3

Comment déterminer la vitesse de la réaction étudiée au paragraphe 1 ?

On a établi que l'avancement $x(t)$ est égal à $V.[I_2](t)$ et on dispose de la courbe ($\mathscr{C}$') représentant $[I_2] = f(t)$ **[Doc. 7]**.

1. Relier la vitesse volumique de la réaction à $[I_2](t)$.
2. En utilisant la courbe ($\mathscr{C}$'), déterminer la vitesse volumique de réaction pour $t = 0$ et $t = 15$ minutes.
3. En déduire comment évolue cette vitesse au cours du temps.



Doc. 7 *Courbe $[I_2] = f(t)$.*

› Exploitation

- Par définition de $v(t)$: $v(t) = \frac{1}{V}\cdot\left(\frac{dx}{dt}\right) = \frac{1}{V}\cdot\left(\frac{d(V.[I_2])}{dt}\right)$

Le volume de la solution étant constant[1] :

$$\frac{1}{V}\cdot\left(\frac{d(V.[I_2])}{dt}\right)_{t=t_1} = \frac{V}{V}\cdot\left(\frac{d[I_2]}{dt}\right)_{t=t_1} = \left(\frac{d[I_2]}{dt}\right)_{t=t_1}$$

La vitesse volumique de la réaction est égale à la dérivée temporelle de la concentration en diiode.

- Utilisons l'interprétation graphique du ***document 8*** : la vitesse de réaction à la date t_1 est égale au coefficient directeur (ou pente) de la tangente à la courbe ($\mathscr{C}$') au point d'abscisse t_1. Traçons les tangentes à la courbe représentative de $[I_2](t)$ pour $t = 0$ et $t = 15$ min **[Doc. 7]**.

$$v(0) = \frac{\overline{AB}}{\overline{OA}} = \frac{50}{11} \quad \text{soit} \quad \boldsymbol{v(0) = 4{,}5\ \text{mmol}.\text{L}^{-1}.\text{min}^{-1}}$$

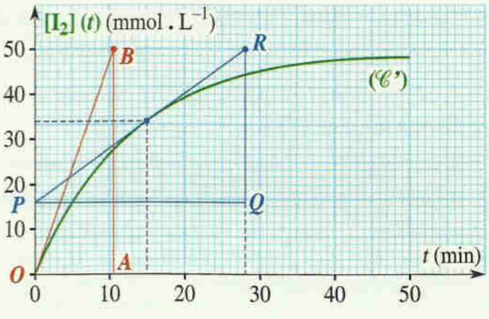
$$v(15) = \frac{\overline{QR}}{\overline{PQ}} = \frac{(50-16{,}5)}{28} \quad \text{soit} \quad \boldsymbol{v(15) = 1{,}2\ \text{mmol}.\text{L}^{-1}.\text{min}^{-1}}$$

La démarche utilisée dans cette activité peut être généralisée :

Pour déterminer $v(t_1)$ à partir de la courbe ($\mathscr{C}$') représentant la concentration $[E]$ de l'espèce E participant à la réaction :
– on mesure la pente de la tangente à ($\mathscr{C}$') au point d'abscisse t_1 ;
– on exprime l'avancement $x(t)$ en fonction de la concentration $[E]$ et du volume V ;
– on exprime la vitesse volumique $v(t)$ en fonction de $\frac{d[E]}{dt}$.

- Utilisons l'interprétation graphique : la courbe ($\mathscr{C}$') n'est pas une droite ; la pente de sa tangente diminue au cours du temps et il en est de même de la vitesse volumique de la réaction.

Les concentrations des réactifs sont des facteurs cinétiques. Or, au cours de la réaction entre les ions iodure et peroxodisulfate, ces concentrations diminuent, ce qui provoque la diminution de la vitesse volumique de la réaction au cours du temps étudiée au *paragraphe 1.1*.



Doc. 8 *Détermination des vitesses volumiques de réaction.*

---

[1] Soit α une constante et $f(t)$ une fonction de la variable t.
La dérivée d'une constante étant nulle, on a :

$$\frac{d(\alpha.f)}{dt} = \alpha.\frac{df}{dt}$$

- Ce résultat est général

À température constante, la vitesse volumique d'une réaction décroît quand les concentrations en réactifs décroissent.
C'est la raison pour laquelle la vitesse des réactions chimiques décroît, en général, au fur et à mesure de leur avancement.

> ***Pour s'entraîner : Ex. 1 et 2***

Au bout de combien de temps l'évolution du système sera-t-elle pratiquement achevée ? La notion de temps de demi-réaction peut être utilisée pour l'évaluer.

3. Comment définir le temps de demi-réaction ?

3.1 Définition et détermination

Le *temps de demi-réaction* $t_{1/2}$ d'un système est la durée nécessaire pour que l'avancement parvienne à la moitié de sa valeur finale.

Activité 4

Comment déterminer le temps de demi-réaction ?

Déterminons le temps de demi-réaction du système étudié au *paragraphe 1* en utilisant la courbe (𝒞') représentant $[I_2] = f(t)$ **[Doc. 7]**.

1. Rappeler le tableau d'avancement et déterminer la valeur de l'avancement $x(t_{1/2})$.
2. En utilisant la courbe (𝒞'), déterminer le temps de demi-réaction.
3. La vitesse de réaction est-elle nulle pour $t = 2\,t_{1/2}$ *? Sinon, au bout de combien de temps la vitesse est-elle quasi nulle ?*

Le temps de demi-réaction correspond, en physique nucléaire, au temps de demi-vie des isotopes radioactifs **[Doc. 10]**.

> Exploitation

- Le tableau d'avancement (en mmol) est le suivant :

Équation	$2\,I^-$ (aq) +	$S_2O_8^{2-}$ (aq) =	I_2 (aq)	+ $2\,SO_4^{2-}$ (aq)
Quantité à t = 0	25	5,0	0	0
Quantité à t	$25 - 2\,x(t)$	$5{,}0 - x(t)$	$x(t)$	$2\,x(t)$

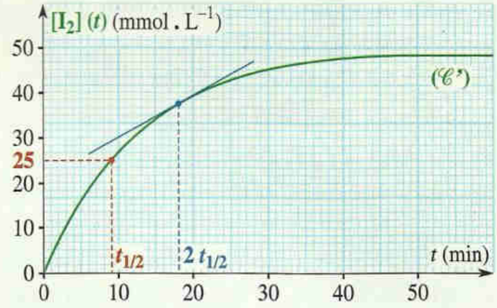
$S_2O_8^{2-}$ constitue donc le réactif **limitant**. x_f est alors égal à la quantité initiale d'ions $S_2O_8^{2-}$: $x_f = n_0(S_2O_8^{2-}) = 5{,}0$ mmol

Par définition de $t_{1/2}$: $x(t_{1/2}) = \frac{1}{2}x_f = 2{,}5$ mmol

- D'après ce tableau : $$[I_2](t) = \frac{x(t)}{V}$$

On en déduit, avec $V = 100$ mL : $[I_2](t_{1/2}) = \frac{x_f}{2V} = 25\ \text{mmol.L}^{-1}$

On lit sur la courbe (𝒞') **[Doc. 9]** : $t_{1/2}$ **= 9 min**



Doc. 9 *Courbe $[I_2](t)$ avec repérage de $t_{1/2}$ et tangente pour $2\,t_{1/2}$.*

- Nous remarquons sur le graphique que :

– pour $t = 2\ t_{1/2}$, le coefficient directeur de la tangente à la courbe $[I_2](t)$ n'est pas nul et $[I_2]$ est inférieure à 50 mmol.L^{-1} : la vitesse de réaction n'est pas nulle car l'évolution du système n'est pas achevée.

– $[I_2]$ atteint pratiquement sa valeur finale, 50 mmol.L^{-1} à partir de 60 min, soit environ 7 fois le temps de demi-réaction.

3.2 Utilisation de $t_{1/2}$

- Le **temps de demi-réaction** fournit une **échelle de temps** caractéristique du système étudié : l'expérience montre en effet qu'un système, siège d'une réaction caractérisée par un temps de demi-réaction $t_{1/2}$, cesse pratiquement d'évoluer au bout d'une durée de l'ordre de quelques $t_{1/2}$ (d'une dizaine à quelques dizaines, selon la réaction considérée et la précision cherchée).

Le *temps de demi-réaction* permet d'évaluer la durée nécessaire à l'achèvement de la transformation chimique étudiée.

- La connaissance du temps de demi-réaction permet ainsi de choisir une méthode de suivi adaptée au système étudié : les systèmes caractérisés par un temps de demi-réaction $t_{1/2}$ doivent être étudiés par des méthodes dont le **temps de réponse*** est très inférieur à $t_{1/2}$.

Ainsi, les réactions en solution dont le temps de demi-réaction est supérieur ou égal à quelques dizaines de secondes peuvent être étudiées par les méthodes classiques.

> *Pour s'entraîner : Ex. 4*

Doc. 10 *La méthode de datation au ^{14}C repose sur l'invariance du temps de demi-vie de l'isotope ^{14}C. Contrairement au temps de demi-vie d'un isotope radioactif, le temps de demi-réaction d'un système chimique dépend généralement de sa composition et de la température.*

4. Comment interpréter les différents facteurs cinétiques au niveau microscopique ?

4.1 Rôle des concentrations

Au cours de la réaction entre les ions iodure et peroxodisulfate, la diminution des concentrations en réactifs provoque la diminution de la vitesse de la réaction au cours du temps.

Peut-on interpréter cette observation à l'échelle microscopique ?

La réaction entre les ions iodure et peroxodisulfate correspond à un transfert d'électrons des ions I^- vers les ions $S_2O_8^{2-}$. Les électrons n'existant pas à l'état libre en solution, ce transfert nécessite donc le **contact** entre les ions I^- et les ions $S_2O_8^{2-}$.

Dans une solution, les molécules et les ions sont en mouvement incessant et de nombreux chocs se produisent **[Doc. 11]**. Certains de ces chocs donnent **naissance** à de nouvelles entités tandis que les espèces **parents** disparaissent : la vitesse de la réaction est d'autant plus grande que le nombre de ces chocs, par unité de temps et de volume, est grand.

La probabilité de chocs entre les molécules (ou ions) de réactifs croît quand le volume de la solution diminue ou que le nombre de molécules de réactifs augmente **[Doc. 12]**.

Doc. 11 *La coloration due aux ions MnO_4^- se répand peu à peu dans tout le mélange : ce phénomène, appelé diffusion, est une manifestation de l'agitation thermique dans les liquides.*

Doc. 12 *La probabilité de chocs est d'autant plus grande que le nombre de véhicules est plus grand et l'espace disponible plus petit.*

La grandeur qui permet de tenir compte des deux effets est le nombre de molécules de réactifs par unité de volume de solution, c'est-à-dire la **concentration** en réactifs.

On retrouve ainsi le fait que, pour des réactions en solution, la vitesse de réaction est une fonction croissante des concentrations en réactifs.

Comme dans les liquides, les molécules de gaz sont en perpétuel mouvement : l'interprétation de l'influence des concentrations en réactifs reste donc correcte pour des réactions entre espèces gazeuses.

Nous pouvons donc conclure :

Pour des réactions en solution ou en phase gazeuse, la vitesse volumique de réaction est une fonction croissante des concentrations en réactifs.

Quels sont alors les facteurs cinétiques qui interviennent dans une réaction où l'un des réactifs est un solide ?

Pour s'entraîner : Ex. 11

4.2 Réactions dont l'un des réactifs est solide

Exploitons l'*activité préparatoire B*, page 65.

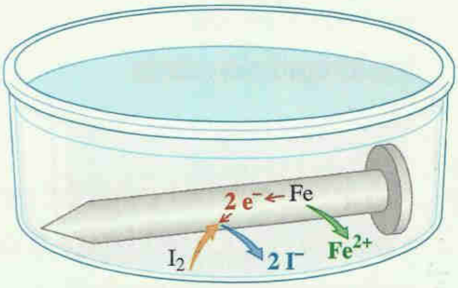
- Dans les trois cas, la décoloration, plus ou moins importante, observée dans les béchers, montre que le diiode est réduit par le métal fer selon une réaction, d'équation :

$$\text{Fe (s)} + \text{I}_2 \text{ (aq)} = \text{Fe}^{2+} \text{ (aq)} + 2 \text{ I}^- \text{ (aq)}$$

- Dans le bécher *A* contenant les clous, la décoloration ne devient que très lentement perceptible et reste localisée au voisinage des clous.

Dans le bécher *B* contenant de la limaille, sans agitation, la coloration brune s'est estompée plus rapidement, mais seulement au voisinage de la limaille.

Dans le bécher *C*, l'aspect de la solution est uniforme à cause de l'agitation et la décoloration est beaucoup plus marquée, ce qui montre que la réduction du diiode y est plus rapide.



Doc. 13 *Le transfert d'électrons entre les réactifs a lieu à la surface du métal.*

Comment interpréter ces observations au niveau microscopique ?

- Le transfert d'électrons entre le métal fer et le diiode ne peut se produire que par contact entre les molécules I_2, libres de se déplacer dans la solution, et les atomes de fer, fixes dans le solide : ce contact se produit donc à la surface du solide **[Doc. 13]**.
- La surface de contact entre le fer et la solution est plus grande pour la limaille que pour le clou : la vitesse de la réaction est donc plus grande dans le premier cas.
- L'agitation de la solution permet de renouveler la couche de solution en contact avec le fer et évite ainsi la diminution **locale** de la concentration en oxydant : la vitesse de la réaction est donc plus grande quand la solution est agitée.

Ces observations sont confirmées par de nombreuses autres expériences. Par exemple : action des acides ou du dioxygène sur les métaux **[Doc. 14]**.

Doc. 14 *De nombreuses réactions industrielles font intervenir des réactifs solides : avant tout traitement chimique, le solide est concassé et broyé afin d'offrir aux réactifs une surface d'attaque maximale.*

Le facteur cinétique correspondant à un réactif solide est l'étendue de sa surface de contact avec les autres réactifs : la réaction est d'autant plus rapide que cette surface est grande.

Pour s'entraîner : Ex. 8

4.3 L'efficacité des chocs

La transformation chimique macroscopique résulte des chocs entre les molécules de réactifs. Mais le nombre de molécules transformées par unité de temps est très inférieur au nombre de chocs par unité de temps ; certains chocs sont **sans conséquence chimique** : ils sont **inefficaces**.

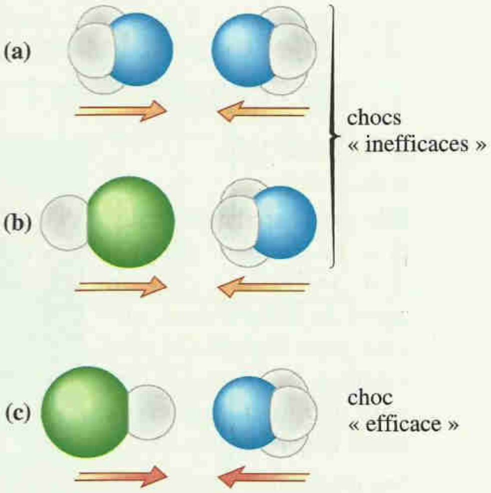
Quels sont les chocs efficaces ?

- Seuls peuvent être efficaces les chocs entre réactifs **[Doc.15a]**.
- Parmi ces chocs, seuls peuvent être efficaces les chocs où les deux molécules ont la disposition géométrique convenable **[Doc. 15b et c]**.
- La réaction nécessite généralement, dans un premier temps, la rupture de certaines liaisons chimiques **[Doc. 16]**. L'énergie nécessaire est prélevée sur l'énergie cinétique des molécules ou des ions au moment du choc. Si cette énergie n'est pas suffisante, le choc est inefficace.

À une température donnée, toutes les molécules d'une solution ou d'un gaz n'ont pas la même énergie cinétique : parmi les chocs entre réactifs ayant une disposition convenable, seuls seront efficaces les chocs entre molécules suffisamment énergétiques.

Une élévation de température correspond à un accroissement de l'agitation moléculaire ; on en déduit :

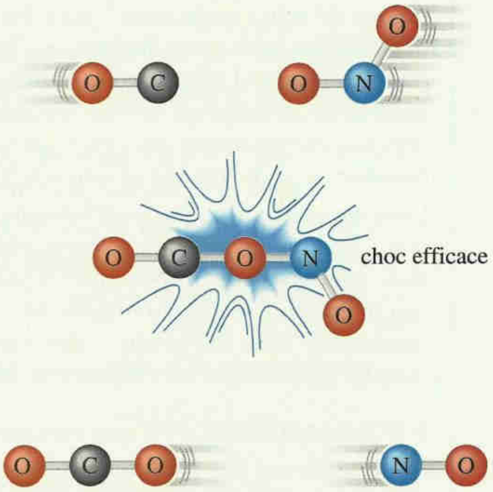
Quand la température croît, le nombre des chocs intermoléculaires par unité de temps et de volume et leur efficacité augmentent. C'est pourquoi la vitesse d'évolution d'un système chimique croît avec la température.



Doc. 15 *Efficacité d'un choc pour le processus d'équation : NH_3 (g) + HCl (g) = NH_4Cl (s)*
(a) H_3N + NH_3 : inefficace ;
(b) HCl + NH_3 : inefficace ;
(c) ClH + NH_3 : efficace.

4.4 Caractère aléatoire des chocs

Les chocs ont lieu au hasard des déplacements des différentes entités : ils sont **aléatoires***.
Il arrive donc que des chocs efficaces se déroulent entre des molécules de produits, provoquant leurs transformations en molécules de réactifs : la réaction directe et la réaction inverse se déroulent alors simultanément dans le système.
La vitesse de la réaction inverse augmente avec la concentration de ses réactifs, c'est-à-dire avec celle des produits de la réaction directe : lorsque la vitesse de la réaction directe et celle de la réaction inverse sont égales, la composition du système n'évolue plus.



Doc. 16 *Lors d'un choc efficace, certaines liaisons sont rompues.*

Exercices du chapitre Chimie 4 : Vitesse d'une réaction chimique

Applications directes

Déterminer la vitesse de réaction

(§ 1 et 2 du cours)

1. Tracer et utiliser la courbe $x(t)$ (I)

À la date $t = 0$, on verse, dans une solution aqueuse d'iodure de potassium, $K^+ + I^-$, de l'eau oxygénée et un peu d'acide sulfurique concentré : le volume de la solution est alors $V = 150$ mL. Les ions iodure sont oxydés par le peroxyde d'hydrogène selon l'équation :

$$H_2O_2\ (aq) + 2\ H^+\ (aq) + 2\ I^-\ (aq) = I_2\ (aq) + 2\ H_2O\ (\ell)$$

Une méthode appropriée permet de suivre l'évolution de la concentration $[I_2]$ dans le mélange, dont la température et le volume restent constants ; les résultats sont rassemblés dans le tableau suivant :

t (min)	0	1	2	4	6	8	12	16	20	30	40	60	120
$[I_2]$ (mmol . L^{-1})	0	1,5	2,8	4,9	6,2	7,3	8,8	9,7	10,3	11,0	11,4	11,6	11,6

1. Établir un tableau d'avancement et exprimer les quantités de matière en fonction de l'avancement.

2. Calculer l'avancement x pour les différentes dates du tableau et tracer la courbe représentative de $x = f(t)$ pour t entre 0 et 30 min.
Échelle : 1 cm pour 2 min ; 1 cm pour 0,2 mmol.

3. a. Définir la vitesse volumique de réaction et la déterminer aux dates $t = 0$ et $t = 10$ min.

b. Que peut-on dire de la vitesse à $t = 100$ min ?

c. Comment expliquer de façon simple l'évolution de v ?

2. Étudier graphiquement l'avancement d'une réaction

À température suffisamment élevée, les ions hypochlorite, ClO^- (aq), peuvent se dismuter selon une réaction totale, fournissant des ions chlorate ClO_3^- (aq) et chlorure Cl^- (aq). Soit un litre de solution contenant des ions ClO^- (aq), à la concentration de 0,10 mol . L^{-1}.

Cette solution est portée à la température de 333 K. Une méthode appropriée permet de suivre l'évolution de la concentration $[Cl^-]$ dans le mélange, dont la température et le volume restent constants ; les résultats sont rassemblés dans le tableau suivant :

t (min)	0	1	2	3	5	7,5	10	15	20	30	40	50	75	100	125	150	180	220	260	300	350	400	500	750	1 000	2 000	3 000	4 000
$[Cl^-]$ (mmol . L^{-1})	0	1,2	2,4	3,5	5,7	8,2	10,5	14,5	18,1	23,9	28,4	32,1	38,8	42,0	46,6	49,1	51,3	53,6	55,2	56,5	57,8	58,8	60,2	62,2	63,3	64,9	65,5	65,8

1. a. Écrire l'équation de cette réaction avec les nombres stœchiométriques entiers les plus petits possibles.

b. Établir le tableau d'avancement correspondant. Quelle relation existe-t-il entre l'avancement x (t) et la concentration $[Cl^-]$?

2. Calculer l'avancement x pour les différentes dates du tableau. Tracer la courbe représentative de $x = f$ (t) pour t entre 0 et 180 min.
Échelle : 1 cm pour 10 min ; 1 cm pour 5 mmol.

3. a. Définir la vitesse volumique de réaction. La déterminer graphiquement aux dates $t = 0$ et $t = 100$ min.

b. Évaluer cette vitesse, à partir des données du tableau, à $t = 2\,000$ min.

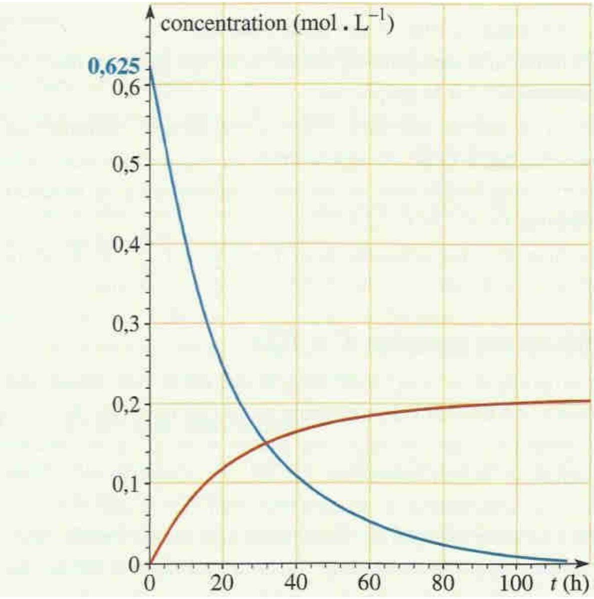
3. Exploiter des graphes expérimentaux

(voir les difficultés du chapitre)

En solution aqueuse, l'acide nitreux HNO_2 est peu stable et se transforme lentement en acide nitrique, H_3O^+ (aq) + NO_3^- (aq), avec dégagement de monoxyde d'azote NO (g). L'équation de la réaction est :

$$3\ HNO_2\ (aq) = 2\ NO\ (g) + H_3O^+\ (aq) + NO_3^-\ (aq)$$

Le suivi de la réaction, pour une solution d'acide nitreux de concentration initiale C_0 a permis d'établir les courbes suivantes :
en bleu : $[HNO_2]$ (t) ; en rouge : $[NO_3^-]$ (t).



1. Établir un tableau d'avancement. Exprimer les concentrations $[HNO_2](t)$ et $[NO_3^-](t)$ en fonction de C_0, x (t) et du volume V.

2. a. Définir la vitesse volumique de réaction. Montrer que l'on peut la déterminer à partir de chacune des courbes.

b. Déterminer la vitesse volumique initiale $v(0)$.

3. a. Déterminer la date t_1 à laquelle les deux courbes se coupent. Quelle est la composition du mélange à cet instant ?

b. Déterminer la vitesse volumique de réaction $v(t_1)$.

4. Comparer $v(0)$ et $v(t_1)$. Quel est le facteur cinétique ainsi mis en évidence ?

5. Au bout de combien de temps le système cesse-t-il pratiquement d'évoluer ? Que vaut alors la vitesse de réaction ?

Déterminer et utiliser le temps de demi-réaction

(§ 3 du cours)

4. Déterminer graphiquement $t_{1/2}$

Le chlorure de sulfuryle SO_2Cl_2 est un composé peu stable, qui se dissocie en dioxyde de soufre et dichlore, selon la réaction totale, d'équation :

$$SO_2Cl_2\ (g) = SO_2\ (g) + Cl_2\ (g)$$

Exercices du chapitre Chimie 4 : Vitesse d'une réaction chimique

L'étude de la pression d'un mélange gazeux confiné dans une enceinte de volume $V = 1{,}50$ L et de température fixe permet de suivre l'avancement $x(t)$ de la réaction au cours du temps. On a obtenu, à la température $T = 573$ K, les résultats suivants, pour une quantité initiale $n_0 = 46{,}3$ mmol :

***t* (min)**	5,0	10,0	20,0	30,0
***x*(*t*) (mmol)**	4,4	8,4	15,2	20,9

***t* (min)**	40,0	50,0	70,0	80,0	90,0
***x*(*t*) (mmol)**	25,5	29,3	32,3	36,9	38,6

1. Tracer la courbe représentative de $x = f(t)$ pour t compris entre 0 et 80 min.

Échelle : 1 cm pour 10 min ; 1 cm pour 5 mmol.

2. Faire un tableau d'avancement. Définir le temps de demi-réaction $t_{1/2}$ et le déterminer sur le graphique.

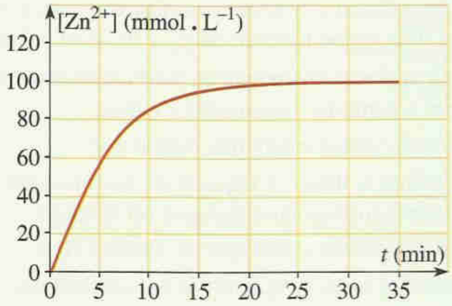
3. a. Définir la vitesse volumique de la réaction et expliquer sa détermination à partir de la courbe fournie.

b. Déterminer graphiquement la vitesse volumique de la réaction pour les instants $t = t_{1/2}$ et $t = 2\,t_{1/2}$.

4. La réaction est-elle achevée pour $t = t = 2\,t_{1/2}$? Justifier la réponse.

5. Utiliser un graphe $C = f(t)$

L'acide chlorhydrique, H^+ (aq) + Cl^- (aq), réagit sur le zinc, selon une réaction totale, en donnant du dihydrogène et des ions zinc (II) Zn^{2+} (aq). À l'instant $t = 0$, on introduit une masse $m = 2{,}3$ g de zinc en grenaille dans un ballon contenant un volume $V = 100$ mL d'une solution d'acide chlorhydrique de concentration $C_A = 0{,}200\ mol.L^{-1}$. Les résultats de cette expérience permettent de tracer la courbe donnant la concentration en Zn^{2+} (aq) de la solution en fonction du temps.



1. Écrire l'équation de la réaction en utilisant les nombres stœchiométriques entiers les plus petits possibles.

2. a. Établir un tableau d'avancement. Déterminer le réactif limitant. Quelle relation existe-t-il entre $[Zn^{2+}](t)$ et $x(t)$?

b. Définir le temps de demi-réaction $t_{1/2}$ et le déterminer sur le graphique.

c. En déduire la composition de la solution pour $t = t_{1/2}$ et pour t = infini.

d. Définir la vitesse volumique de la réaction ; l'exprimer en fonction de la dérivée de $[Zn^{2+}]$ par rapport au temps, puis déterminer graphiquement sa valeur à l'instant initial $t = 0$ et pour le temps de demi-réaction

Interpréter les facteurs cinétiques

(§ 4 du cours)

8. Reconnaître des facteurs cinétiques

Chauffé vers 150 °C à l'abri de l'air, le peroxyde de ditertiobutyle se dissocie en acétone et éthane selon la réaction d'équation :

$$(H_3C)_3C-O-O-C(CH_3)_3 = 2\ H_3C-CO-CH_3 + H_3C-CH_3$$

À l'instant $t = 0$, on introduit, dans un récipient préalablement vidé et de volume V constant, une quantité n_{OP} de peroxyde, puis l'on mesure la concentration instantanée en acétone $C_a(t)$.

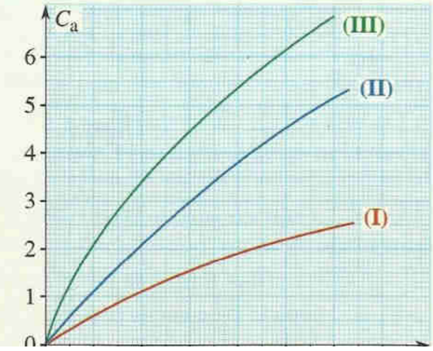
1. a. Les courbes montrent les résultats de trois expériences dont les conditions sont les suivantes : (I) $n_{OP}/V = 4{,}23\ mmol.L^{-1}$; $\theta = 147$ °C

(II) $n_{OP}/V = 6{,}99\ mmol.L^{-1}$; $\theta = 147$ °C

(III) $n_{OP}/V = 4{,}23\ mmol.L^{-1}$; $\theta = 157$ °C

Le récipient utilisé est le même dans les trois cas. Quels sont les facteurs cinétiques de cette réaction ? Montrer que ces trois courbes permettent de mettre en évidence certains d'entre eux.

b. Interpréter leur action au niveau microscopique.



2. Calculer, dans les trois cas, la vitesse initiale de réaction.

3. Faire un tableau d'avancement puis déterminer, lorsque cela est possible, le temps de demi-réaction.

Utilisation des acquis

9. Étude d'une substitution

En solution dans un mélange d'acétone et d'eau, le 2-bromo-2-méthylpropane $(CH_3)_3CBr$ (noté *R*Br par la suite) réagit avec une molécule d'eau pour donner le 2-méthylpropan-2-ol selon une réaction de substitution, d'équation :

$$(CH_3)_3CBr + H_2O = (CH_3)_3COH + H^+ + Br^-$$

Une étude du système fournit [*R*Br] (*t*), en $mmol.L^{-1}$ lors d'une expérience effectuée à 20 °C :

***t* (h)**	0	3,15	4,10	6,20	8,20	10,0
(*R*Br) (mmol . L⁻¹)	104	90	86	77	70	64

***t* (h)**	13,5	18,3	26,0	30,8	37,3	43,8
(*R*Br) (mmol . L⁻¹)	53	39	27	21	14	10

1. Indiquer deux méthodes permettant de suivre l'évolution de ce système.

2. Tracer la courbe donnant la concentration en bromoalcane en fonction du temps.

3. Déterminer le temps de demi-réaction $t_{1/2}$. Exprimer la vitesse volumique de la réaction en fonction de $\frac{d[RBr]}{dt}$ et la déterminer à l'instant initial, puis pour $t_{1/2}$. Quels sont les facteurs cinétiques ainsi mis en évidence ?

4. On répète l'expérience à 50 °C et on obtient les résultats suivants : $v(0) = 77\ mmol.L^{-1}.h^{-1}$; $t_{1/2} = 56$ min.

Comparer les vitesses initiales dans les deux expériences. Quel est le facteur cinétique ainsi mis en évidence ?

Chimie 5 : L'équilibre chimique

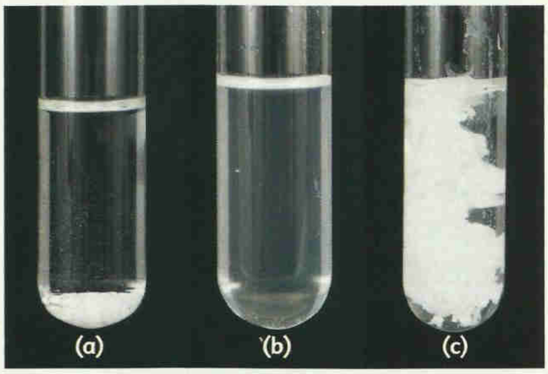
Activités préparatoires

A. Acide benzoïque et ion benzoate

- Dans un tube à essai noté T_1 contenant 4 mL d'eau distillée, ajouter une pointe de spatule de cristaux blancs d'acide benzoïque $C_6H_5CO_2H$ (s). Agiter puis observer **[Doc. 1.a]**.
- Dans un tube à essai noté T_2 contenant 4 mL d'eau distillée, ajouter une pointe de spatule de cristaux blancs de benzoate de sodium $C_6H_5CO_2Na$ (s). Agiter puis observer **[Doc. 1.b]**.
- Dans le tube T_2, ajouter quelques gouttes de solution aqueuse d'acide chlorhydrique, H_3O^+ (aq) + Cl^- (aq), à 1 mol . L^{-1}.
Un solide blanc apparaît **[Doc. 1.c]**.

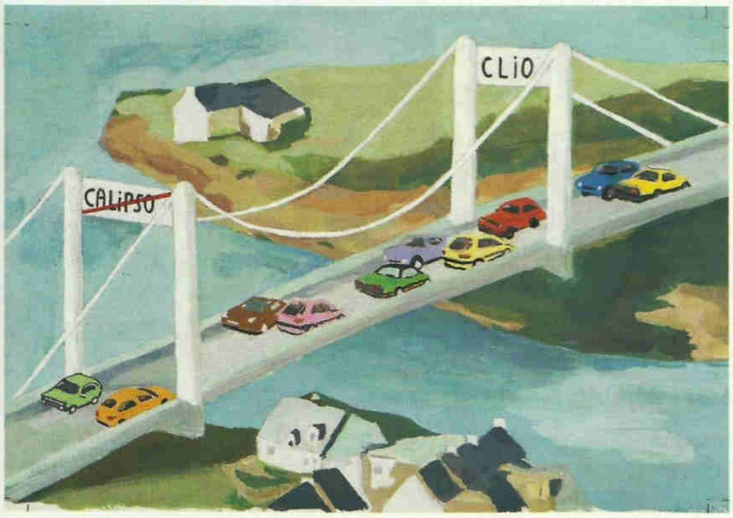
1. *Pourquoi qualifie-t-on l'acide benzoïque et l'ion benzoate d'espèces conjuguées au sens de BRÖNSTED ?*
2. *Quelle est la base conjuguée de l'ion oxonium H_3O^+ ?*
3. *L'acide benzoïque est-il plus ou moins soluble dans l'eau que le benzoate de sodium ?*
4. *Quelle est la nature du solide blanc apparu lors de l'ajout de la solution d'acide chlorhydrique dans le tube T_2 ? Écrire l'équation de la réaction correspondante.*

> Voir § 1.1 et 1.2 du cours, p. 100



Doc. 1 *Un dépôt blanc subsiste dans le tube T_1 (a). Dans le tube T_2, la solution est limpide (b), puis un solide blanc apparaît (c).*

B. Équilibre dynamique



Doc. 2 *Les deux îles Clio et Calipso sont reliées par un pont sur lequel circulent de nombreux véhicules.*

En supposant que pendant la même durée, le nombre de véhicules qui se dirigent vers Clio est égal à celui des véhicules se dirigeant vers Calipso, répondre aux questions suivantes :

1. *Les nombres de véhicules présents sur chacune des îles varient-ils ?*
2. *Pourquoi peut-on qualifier cette situation d'équilibre ?*
3. *Pourquoi peut-on qualifier cette situation d'équilibre dynamique ?*

> Voir § 4.2 du cours, p. 106

Quelles sont les caractéristiques d'un équilibre chimique ?

Chimie 5 : L'équilibre chimique

1. Qu'est-ce qu'une réaction acido-basique ?

1.1 Couples acide/base

L'acide benzoïque $C_6H_5CO_2H$ (aq) étudié à l'*activité préparatoire A*, page 99 est susceptible de céder un proton H^+. C'est un acide au sens de BRÖNSTED.
L'ion benzoate $C_6H_5CO_2^-$ (aq) est susceptible de capter un proton H^+. C'est une base au sens de BRÖNSTED.

Les espèces, acide benzoïque et ion benzoate, sont reliées par la demi-équation acido-basique :

$$C_6H_5CO_2H\ (aq) = C_6H_5CO_2^-\ (aq) + H^+$$

Elles sont conjuguées et constituent un couple acide/base **[Doc. 1]** :

- **Toute espèce chimique, ionique ou moléculaire, susceptible de céder au moins un proton est un acide au sens de BRÖNSTED.**
- **Toute espèce chimique, ionique ou moléculaire, susceptible de capter au moins un proton est une base au sens de BRÖNSTED.**
- **Un couple acide/base, HA / A^- ou BH^+ / B, est défini par la demi-équation acido-basique :**

$$\mathit{Acide} = \mathit{Base} + H^+$$

$$HA = A^- + H^+ \quad \text{ou} \quad BH^+ = B + H^+$$

L'eau est l'acide conjugué de l'ion hydroxyde HO^- dans le couple H_2O (ℓ) / HO^- (aq), et la base conjuguée de l'ion oxonium H_3O^+ dans le couple H_3O^+ (aq) / H_2O (ℓ). C'est un **ampholyte** ou une espèce **amphotère**.

Les demi-équations correspondantes s'écrivent :

$$H_2O\ (\ell) = H^+ + HO^-\ (aq) \quad \text{et} \quad H_3O^+\ (aq) = H^+ + H_2O\ (\ell)$$

Acide	Base conjuguée
CH_3CO_2H acide acétique ou éthanoïque	$CH_3CO_2^-$ ion acétate ou éthanoate
HCO_2H acide formique ou méthanoïque	HCO_2^- ion formiate ou méthanoate
$C_6H_5CO_2H$ acide benzoïque	$C_6H_5CO_2^-$ ion benzoate
CO_2, H_2O dioxyde de carbone dissous	HCO_3^- ion hydrogénocarbonate
NH_4^+ ion ammonium	NH_3 ammoniac
$CH_3NH_3^+$ ion méthylammonium	CH_3NH_2 méthylamine

Doc. 1 *Exemples de couples acide/base.*

1.2 Réaction acido-basique

Interprétons les expériences de *l'activité préparatoire A*, page 99.

- Le dépôt blanc qui subsiste dans le tube T_1 montre que l'acide benzoïque est peu soluble* dans l'eau (s = 2,4 g.L^{-1} à 25 °C).

En revanche, la limpidité du tube T_2 indique que le benzoate de sodium est très soluble dans l'eau (s = 650 g.L^{-1} à 25 °C).

- Le solide blanc apparu lors de l'ajout de la solution d'acide chlorhydrique dans le tube T_2 est de l'acide benzoïque. Il se forme lors de la réaction entre l'ion benzoate et l'ion oxonium, selon l'équation :

$$C_6H_5CO_2^-\ (aq) + \mathbf{H}_3O^+\ (aq) = C_6H_5CO_2\mathbf{H}\ (s) + H_2O\ (\ell)$$

Au cours de cette réaction, appelée réaction acido-basique, il y a transfert d'un proton de l'acide du couple **H_3O^+ (aq)** / H_2O (ℓ) vers la base du couple $C_6H_5CO_2H$ (aq) / **$C_6H_5CO_2^-$ (aq)**. Ce résultat est général :

Toute réaction acido-basique met en jeu un transfert de protons H^+ de l'acide noté HA_1 du couple acido-basique HA_1 / A_1^- vers la base notée A_2^- d'un autre couple acido-basique HA_2 / A_2^- :

$$HA_1 + A_2^- = A_1^- + HA_2$$

Pour s'entraîner : Ex. 2

Doc. 2 *L'acide benzoïque et l'ion benzoate contenus dans certaines boissons* light *jouent le rôle de conservateurs (codes E 210 et E 211).*

L'expérience montre que les réactions acido-basiques sont instantanées.

2. Comment définir et mesurer le pH ?

2.1 Définition du pH

Les propriétés acide ou basique d'une solution aqueuse dépendent de la concentration en ion oxonium qui peut varier de quelques $mol.L^{-1}$ à 10^{-14} ou 10^{-15} $mol.L^{-1}$.

L'utilisation de valeurs si différentes, et parfois très petites, n'est pas sans poser quelques problèmes. Aussi, en 1909, le chimiste danois S. SØRENSEN **[Doc. 3]** introduit, en utilisant la fonction mathématique logarithme décimal* (notée log), une nouvelle grandeur plus pratique : le pH.

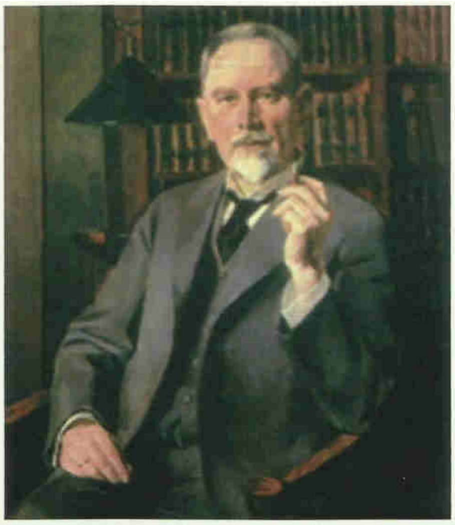
Pour des solutions diluées telles que : $[H_3O^+] \leq 5{,}0 \times 10^{-2}$ mol.L^{-1} le pH est défini par la relation :

$$pH = -\log [H_3O^+]$$

Dans cette relation, $[H_3O^+]$ représente le nombre qui mesure la concentration molaire en ions H_3O^+ *exprimée en mol.L^{-1}*.

Cette relation est équivalente à :

$$[H_3O^+] = 10^{-pH} \text{ mol.L}^{-1}$$



Doc. 3 *Søren Sørensen (1868-1939), chimiste danois, proposa l'utilisation d'une échelle logarithmique et définit ainsi le pH.*

Activité 1

Comment utiliser une calculatrice pour calculer le pH ou la concentration en ions H_3O^+ d'une solution aqueuse ?

On dispose de quatre solutions aqueuses *A*, *B*, *C* et *D*. Les concentrations en ions H_3O^+ dans les solutions *A* et *B* valent respectivement :

$$[H_3O^+]_A = 1{,}0 \times 10^{-3} \text{ mol.L}^{-1} \text{ et } [H_3O^+]_B = 4{,}8 \times 10^{-5} \text{ mol.L}^{-1}$$

Les pH des deux solutions *C* et *D* valent respectivement :

$$pH_C = 3{,}4 \text{ et } pH_D = 9{,}8$$

1. *Quels sont les pH des solutions A et B ?*
2. *Quelles sont les concentrations en ions H_3O^+ des solutions C et D ?*
3. *Comment varie la concentration en ions oxonium lorsque le pH augmente ? Justifier la réponse.*

Doc. 4 *Les touches LOG et 10^x permettent respectivement le calcul du pH et de la concentration en ions oxonium.*

> Exploitation

- Pour déterminer le pH des solutions, on utilise la touche **LOG** de la calculatrice **[Doc. 4]**. On obtient alors : $pH_A = 3{,}0$ et $pH_B = 4{,}3$.
- Pour déterminer la concentration en ions oxonium, on utilise la touche **10^x** de la calculatrice **[Doc. 4]**. On obtient ainsi :

$$[H_3O^+]_C = 4{,}0 \times 10^{-4} \text{ mol.L}^{-1} \text{ et } [H_3O^+]_D = 1{,}6 \times 10^{-10} \text{ mol.L}^{-1}.$$

- D'après les résultats précédents, on constate que **[Doc. 5]** :

La concentration en ions H_3O^+ diminue lorsque le pH augmente et inversement.

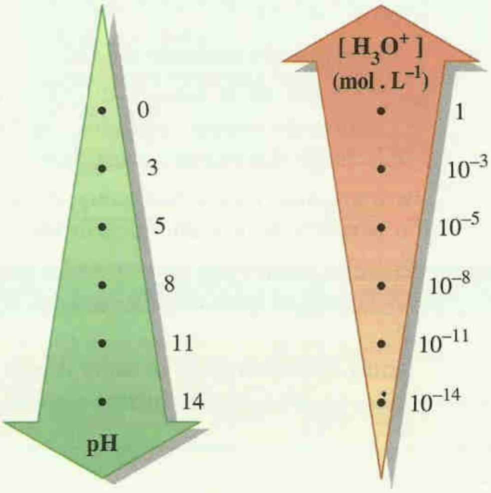
Cela est dû au fait que la fonction log est une fonction croissante.

Soit deux solutions *A* et *B* telles que $[H_3O^+]_A > [H_3O^+]_B$; alors :

$$\log[H_3O^+]_A > \log[H_3O^+]_B$$

En prenant l'opposé, il vient :

$$-\log[H_3O^+]_A < -\log[H_3O^+]_B \quad \text{soit :} \quad pH_A < pH_B$$



Doc. 5 *Échelle de pH et échelle de concentration en ions oxonium.*

Exercice d'entraînement 1

pH et $[H_3O^+]$

On considère trois solutions *A*, *B*, et *C* de pH respectifs $pH_A = 3,2$; $pH_B = 5,6$; $pH_C = 8,3$.

Sans utiliser de calculatrice, attribuer à chaque solution la valeur correcte de la concentration en ions oxonium exprimée en mol . L⁻¹ :

$$5,0 \times 10^{-9} ; 6,3 \times 10^{-4} ; 2,5 \times 10^{-6}.$$

On constate que : $pH_A < pH_B < pH_C$.

Or, lorsque le pH augmente, la concentration en ions oxonium diminue. On en déduit :

$$[H_3O^+]_A > [H_3O^+]_B > [H_3O^+]_C$$

En conséquence : $[H_3O^+]_A = 6,3 \times 10^{-4}$ mol . L⁻¹
$[H_3O^+]_B = 2,5 \times 10^{-6}$ mol . L⁻¹
$[H_3O^+]_C = 5,0 \times 10^{-9}$ mol . L⁻¹

2.2 Mesure du pH

Une détermination approchée du pH peut être obtenue à l'aide d'un papier pH. Pour effectuer une mesure plus précise, on utilise un pH-mètre.

- ***Description du pH-mètre***

Un pH-mètre se compose d'une sonde de mesure reliée à un voltmètre électronique gradué en unité de pH. La sonde de mesure est constituée d'une électrode de verre et d'une électrode de référence combinées **[Doc. 6]**. La tension U qui apparaît aux bornes de la sonde plongée dans une solution est une fonction affine de son pH : $U = a - b\,pH$.

a et b sont des coefficients positifs qui dépendent de la température et de l'état des électrodes.

Il est nécessaire d'étalonner un pH-mètre avant toute mesure.

Doc. 6 *Sonde de mesure du pH.*

- ***Étalonnage du pH-mètre***

Il nécessite la connaissance de la température des solutions étudiées et l'utilisation d'une (ou deux) solution(s) étalon*, de pH connu **[Doc. 7]**.

La fiche technique fournie avec le pH-mètre précise comment l'étalonner.

- ***Mesure du pH***

La sonde doit être rincée à l'eau distillée, puis plongée dans la solution étudiée. Après agitation et stabilisation de la mesure, la valeur du pH est relevée.

- ***Précision des mesures de pH***

La précision de la mesure du pH d'une solution dépend de la fraîcheur des solutions étalons utilisées, de l'état de la sonde et de la qualité de l'étalonnage. La valeur lue est donc toujours entachée d'erreur.

En manipulant avec beaucoup de soin, il est possible de mesurer le pH d'une solution avec une incertitude* de 0,05.

Une telle incertitude correspond à une précision* de l'ordre de 10 % sur la concentration en ions oxonium qui en est déduite.

Toute concentration déduite d'une mesure de pH devra être exprimée avec, au plus, deux chiffres significatifs.

Doc. 7 *pH-mètre et solutions étalons.*

> *Pour s'entraîner : Ex. 6*

3. Une transformation chimique est-elle toujours totale ?

3.1 Avancement final et avancement maximal

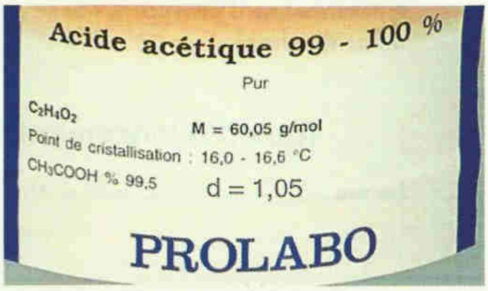
ctivité 2

L'avancement final est-il toujours maximal ?

Dans une fiole jaugée de volume $V_0 = 500{,}0$ mL, partiellement remplie d'eau distillée, verser avec précaution un volume $V = 1{,}00$ mL d'acide éthanoïque (ou acétique) pur CH_3CO_2H noté H*A*, puis compléter jusqu'au trait de jauge et homogénéiser la solution obtenue.
Mesurer son pH **[Doc. 8]**.

1. *Écrire l'équation de la réaction acido-basique qui se produit entre l'acide éthanoïque et l'eau.*
2. *Déterminer, à l'aide des données figurant au* **document 9**, *la quantité initiale d'acide éthanoïque.*
3. *En déduire l'avancement maximal de la réaction.*
4. *À l'aide de la valeur du pH, déterminer l'avancement final.*
5. *Comparer les avancements maximal et final.*

Doc. 8 *Mesure du pH de la solution.*



Acide acétique 99 - 100 %
Pur
$C_2H_4O_2$
M = 60,05 g/mol
Point de cristallisation : 16,0 - 16,6 °C
CH_3COOH % 99,5
d = 1,05
PROLABO

Doc. 9 *Flacon d'acide éthanoïque ou acétique.*

> Exploitation

- Lors de la réaction acido-basique, il y a transfert de proton de l'acide du couple $\mathbf{CH_3CO_2H}$ **(aq)** / $CH_3CO_2^-$ (aq) vers la base du couple H_3O^+ (aq) / $\mathbf{H_2O}$ **(ℓ)**. L'équation de la réaction s'écrit donc :

$$CH_3CO_2\mathbf{H}\ (aq) + H_2O\ (\ell) = CH_3CO_2^-\ (aq) + \mathbf{H}_3O^+\ (aq)$$

- La quantité initiale d'acide éthanoïque vaut : $n_i = \dfrac{m_i}{M}$

En utilisant la masse volumique* µ et la densité* *d* de l'acide éthanoïque, ainsi que la masse volumique μ_0 de l'eau, on peut écrire :

$$m_i = \mu . V \quad \text{et} \quad \mu = d . \mu_0 \quad \text{d'où :} \quad n_i = \frac{d . \mu_0 . V}{M}$$

Soit, avec $\mu_0 = 1{,}00 \times 10^3\ g . L^{-1}$:

$$n_i = \frac{1{,}05 \times 1{,}00 \times 10^3 \times 1{,}00 \times 10^{-3}}{60{,}05} = \mathbf{0{,}0175\ mol}$$

- L'eau est l'un des deux réactifs mais aussi le solvant : c'est donc le réactif en excès. L'acide éthanoïque est alors le réactif limitant. Il est possible de dresser le tableau d'avancement suivant :

Une solution aqueuse s'obtient en dissolvant un ou plusieurs solutés dans de l'eau.
L'eau, constituant majoritaire, est le solvant.

Équation de la réaction					
État	**Avancement**	$n(CH_3CO_2H)$	$n(H_2O)$	$n(CH_3CO_2^-)$	$n(H_3O^+)$
initial	0	n_i	excès	0	0
en cours de transformation	x	$n_i - x$	excès	x	x
final	x_f	$n_i - x_f$	excès	x_f	x_f

L'avancement maximal x_{max} est obtenu lorsque le réactif limitant a entièrement disparu.
Dans ce cas : $n_i - x_{max} = 0$ soit : $\mathbf{x_{max} = n_i = 0{,}0175\ mol}$

- Les réactions acido-basiques étant instantanées lorsqu'on mesure le pH de la solution, l'état final du système est déjà atteint.

La relation $[H_3O^+] = 10^{-pH}\ mol.L^{-1}$ permet de calculer la concentration finale en ions H_3O^+ : $[H_3O^+]_f = 10^{-3,10} = 7,9 \times 10^{-4}\ mol.L^{-1}$

Or, par définition : $[H_3O^+]_f = \dfrac{n_f(H_3O^+)}{V_0}$

D'après le tableau d'avancement :

$$x_f = n_f(H_3O^+) \quad \text{d'où :} \quad x_f = n_f(H_3O^+) = [H_3O^+]_f . V_0$$

soit : $x_f = 7,9 \times 10^{-4} \times 0,500 = \mathbf{4,0 \times 10^{-4}\ mol}$

- L'avancement final est inférieur à l'avancement maximal :

$$x_f < x_{max}$$

Dans l'état final, la quantité d'acide éthanoïque vaut :

$$n_f(HA) = n_i - x_f = 0,0175 - 4,0 \times 10^{-4} = 0,0171\ mol$$

Le réactif limitant n'a pas entièrement disparu. La transformation étudiée n'est donc pas totale. Tous les réactifs et produits sont simultanément présents dans l'état final.

Une transformation chimique n'est pas toujours totale.
Dans ce cas, aucun des réactifs n'a totalement disparu lorsque le système cesse d'évoluer et l'avancement final est inférieur à l'avancement maximal.

Dans l'état initial, les grandeurs caractérisant le système sont affectées de l'indice i.
Dans l'état final, elles sont affectées de l'indice f.

3.2 Taux d'avancement final

Le taux d'avancement final d'une réaction, noté τ, vaut :

$$\tau = \frac{x_f}{x_{max}}$$

τ est un nombre sans dimension compris entre 0 et 1 :
si τ = 0, la réaction n'a pas lieu ; si τ = 1, la réaction est totale.

Dans le cas précédent, $\tau = \dfrac{x_f}{x_{max}} = \dfrac{4,0 \times 10^{-4}}{0,0175} = 2,3 \times 10^{-2}$ soit 2,3 %.

Cela signifie que 2,3 % d'acide éthanoïque ont réagi avec l'eau.
Ce taux d'avancement final est peu élevé : on dit que la ***réaction est peu avancée*** **ou** ***très limitée***.

Le taux d'avancement final représente la fraction de réactif limitant ayant effectivement réagi.

$$\tau = \frac{x_f}{x_{max}}$$

τ, prononcé tau, est la 19^e^ lettre de l'alphabet grec.

Exercice d'entraînement 2

Solution d'acide benzoïque

Une solution d'acide benzoïque, $C_6H_5CO_2H$ (aq), de volume *V* et de concentration molaire apportée* $C = 1,0 \times 10^{-3}\ mol.L^{-1}$, a un pH égal à 3,6.

1. Écrire l'équation de la réaction entre l'acide et l'eau.

2. Calculer le taux d'avancement final de cette réaction. Commenter la valeur trouvée.

1. $C_6H_5CO_2H(aq) + H_2O(\ell) = C_6H_5CO_2^-(aq) + H_3O^+(aq)$

2. Par définition : $\tau = \dfrac{x_f}{x_{max}}$

Or : $x_f = n_f(H_3O^+) = [H_3O^+]_f . V$

et, comme l'acide benzoïque constitue le réactif limitant, on a : $x_{max} = n_i(C_6H_5CO_2H) = C.V$

On en déduit :

$$\tau = \frac{x_f}{x_{max}} = \frac{[H_3O^+]_f . V}{C.V} = \frac{[H_3O^+]_f}{C} = \frac{10^{-pH}}{C}$$

$$\boldsymbol{\tau = 0,25} \quad \text{soit :} \quad \mathbf{25\ \%}$$

Cela signifie que 25 % d'acide benzoïque ont réagi avec l'eau. La réaction est **limitée**.

Pour s'entraîner : Ex. 9

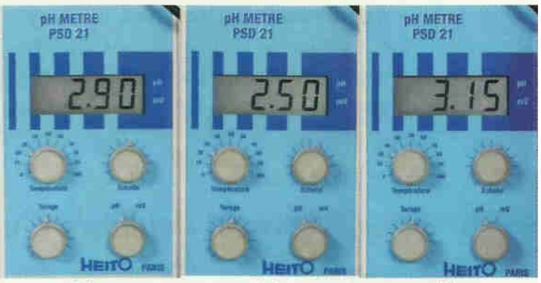
4. Comment définir l'état d'équilibre d'un système chimique ?

4.1 Sens d'évolution d'un système chimique

Activité 3

Un système chimique évolue-t-il toujours dans le même sens ?

- Préparer une solution aqueuse S d'acide éthanoïque à la concentration C_i = 0,10 mol.L^{-1} par dissolution d'acide éthanoïque dans de l'eau pure. Verser, dans deux béchers A et B, un même volume V_i = 20 mL de solution S. Mesurer le pH$_i$ **[Doc. 10 a]**.
- Ajouter avec précaution deux gouttes d'acide éthanoïque pur dans le bécher A. Après agitation, mesurer le pH$_A$ de la solution obtenue **[Doc. 10 b]**.
- Ajouter environ 0,5 g d'éthanoate de sodium solide dans le bécher B. Après agitation, mesurer le pH$_B$ de la solution obtenue **[Doc. 10 c]**.



(a) (b) (c)

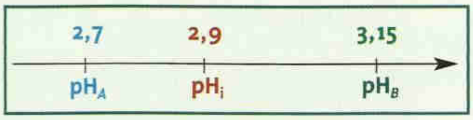
Doc. 10 *pH des solutions.*

1. *Écrire l'équation de la réaction acido-basique qui a eu lieu lors de la préparation de la solution S.*
2. *Dans quel sens le système chimique contenu dans le bécher A a-t-il évolué ?*
3. *Dans quel sens le système chimique contenu dans le bécher B a-t-il évolué ?*
4. *Comparer les deux sens d'évolution.*

> Exploitation

- La valeur de pH$_i$ indique que des ions oxonium sont apparus lors de la préparation de la solution S par mise en solution de l'acide éthanoïque dans l'eau. En effet, il se produit une réaction acido-basique entre l'acide éthanoïque et l'eau selon l'équation :

$$CH_3CO_2H\ (aq) + H_2O\ (\ell) = CH_3CO_2^-\ (aq) + H_3O^+\ (aq)$$



Doc. 11 *Évolution des pH des solutions.*

- En ajoutant deux gouttes d'acide éthanoïque, on constate une diminution du pH **[Doc. 11]**. Or pH et concentration en ions oxonium varient en sens inverse. La diminution du pH résulte donc d'une augmentation de la concentration en ions oxonium.

Le volume de la solution n'ayant pratiquement pas varié, l'augmentation de la concentration en ions H_3O^+ est due à une augmentation de la quantité d'ions H_3O^+. Des ions oxonium se sont formés dans le milieu.

Le système a donc évolué dans le sens de la formation d'ions H_3O^+, c'est-à-dire dans le **sens direct de l'équation de la réaction** **[Doc. 12a]**.

- En ajoutant 0,5 g d'éthanoate de sodium, on observe une augmentation du pH **[Doc. 11]** et donc une diminution de la concentration en ions H_3O^+.

Le volume de la solution n'ayant pas varié, la diminution de la concentration en ions H_3O^+ est due à une diminution de leur quantité. Des ions oxonium ont disparu du milieu réactionnel.

Le système a donc évolué dans le sens de la disparition d'ions H_3O^+, c'est-à-dire dans le **sens inverse de l'équation de la réaction** **[Doc. 12b]**.

Sens direct

$$\xrightarrow{}$$

$$CH_3CO_2H + H_2O \ = \ CH_3CO_2^- + H_3O^+$$

$$\xleftarrow{}$$

Sens inverse

a. pH ↘ ⇒ $[H_3O^+]$ ↗
⇒ évolution dans le sens direct ⟶
b. pH ↗ ⇒ $[H_3O^+]$ ↘
⇒ évolution dans le sens inverse ⟵

Doc. 12 *Évolution du système.*

- **La réaction mise en jeu peut donc s'effectuer dans les deux sens.** Pour cette raison, l'écriture de l'équation de la réaction est modifiée en remplaçant la flèche ⟶ par un symbole symétrique : le signe égal (=) a été choisi.

$$CH_3CO_2H\ (aq) + H_2O\ (\ell) = CH_3CO_2^-\ (aq) + H_3O^+\ (aq)$$

Ce résultat, établi pour une réaction acido-basique, est général **[Doc. 13]** :

De nombreuses réactions peuvent s'effectuer, selon les conditions imposées, dans un sens ou dans l'autre. Les équations correspondantes sont écrites avec le signe = (égal).
Ce signe ne présume pas du sens dans lequel s'effectue la transformation lorsque toutes les espèces chimiques sont en présence.
Cette écriture traduit toujours les bilans de matière et de charge.

Doc. 13 *La réaction d'équation :*
$CO_2,H_2O\ (aq) + CaCO_3\ (s) = 2HCO_3^-\ (aq) + Ca^{2+}\ (aq)$
peut s'effectuer dans les deux sens.
Son évolution dans le sens direct explique la formation des grottes dans les roches calcaires, alors que l'évolution dans le sens inverse explique la formation des stalactites et stalagmites, concrétions calcaires.

4.2 État d'équilibre d'un système chimique

Activité 4

Comment définir un état d'équilibre chimique ?

Une solution aqueuse S d'acide méthanoïque HCO_2H **[Doc. 14]** de volume $V = 1{,}00$ L est obtenue en apportant une quantité $n_i = 5{,}00$ mmol d'acide méthanoïque dans le volume d'eau nécessaire. Le système obtenu est le siège d'une transformation chimique modélisée par une réaction d'équation :

$$HCO_2H\ (aq) + H_2O\ (\ell) = HCO_2^-\ (aq) + H_3O^+\ (aq)$$

L'avancement final x_f de cette réaction est égal à 0,86 mmol.

Quelle est, en quantité de matière, la composition du système dans l'état final ?

Doc. 14 *L'acide méthanoïque ou formique est l'un des constituants de la sève des orties. Il est également secrété par les fourmis, d'où son nom.*

> Exploitation

Équation de la réaction		HCO_2H (aq) +	H_2O (ℓ) =	HCO_2^- (aq) +	H_3O^+ (aq)
État	**Avancement**	$n(HCO_2H)$	$n(H_2O)$	$n(HCO_2^-)$	$n(H_3O^+)$
initial	0	n_i	excès	0	0
final	x_f	$n_i - x_f$	excès	x_f	x_f

D'après le tableau d'avancement, dans l'état final, le système contient :

– des ions oxonium et méthanoate :

$$n_f(H_3O^+) = n_f(HCO_2^-) = x_f = \mathbf{0{,}86\ mmol}$$

– de l'acide méthanoïque :

$$n_f(HCO_2H) = n_i - x_f = 5{,}00 - 0{,}86 = \mathbf{4{,}14\ mmol}$$

– de l'eau solvant et réactif en excès.

Le système est donc composé des réactifs et des produits dont les quantités restent constantes. Le système est dans un état d'équilibre chimique. Plus généralement :

Lors de la transformation chimique de certains systèmes, on peut obtenir un état final dans lequel coexistent les réactifs et les produits qui restent en proportions constantes. Cet état final est alors appelé *état d'équilibre*.

- **Un état d'*équilibre* peut-il être *dynamique* ?**

À l'*activité préparatoire B*, page 99, les nombres de véhicules présents sur les îles Clio et Calipso sont constants. Le système correspondant est dans une situation **d'équilibre**.

Cependant, les véhicules se déplacent entre les deux îles. Pour traduire ce mouvement, on qualifie cette situation d'équilibre **dynamique.**

- **Un état d'*équilibre chimique* peut-il être *dynamique* ?**

Dans l'état d'équilibre, réactifs et produits coexistent en quantités constantes.

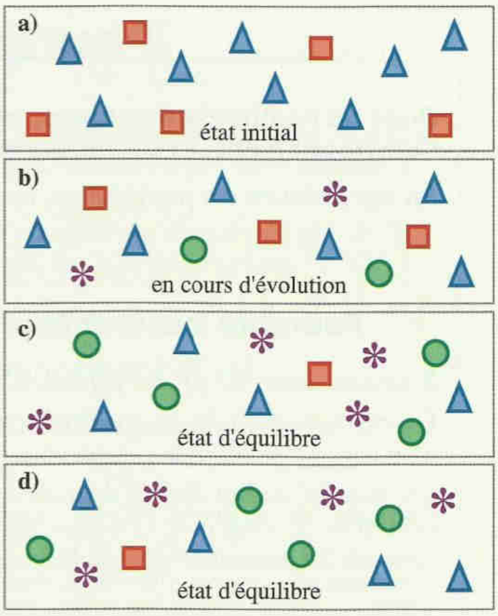
À l'**échelle macroscopique**, le système ne semble plus évoluer.

À **l'échelle microscopique**, les entités (ions, molécules …) continuent à réagir. Des chocs efficaces ont lieu entre entités réactives d'une part et entre entités produites d'autre part.

Lorsque l'état d'équilibre est atteint, pendant la même durée, les nombres de chocs efficaces entre entités réactives d'une part et entités produites d'autre part sont égaux. Les quantités de réactifs et de produits sont donc constantes au cours du temps.

Un état d'équilibre chimique est un état d'équilibre dynamique.

Le ***document 15*** illustre cette situation.



Doc. 15 *Les objets représentent les espèces chimiques qui participent à la transformation :*

▲ + ■ = ✻ + ●

En cours d'évolution (b), des triangles bleus et des carrés rouges ont disparu, alors que des croix mauves et des ronds verts sont apparus.

Dans l'état d'équilibre (c, d), le nombre d'objets de chaque espèce ne varie plus.

Exercice d'entraînement 3

Déterminer la composition d'un état final

On mélange une solution aqueuse *A* contenant, entre autres, 1,00 mmol d'ions Mg^{2+}, avec une solution aqueuse *B* contenant, entre autres, 1,20 mmol d'ions carbonate CO_3^{2-}. Un précipité de carbonate de magnésium, $MgCO_3$, apparaît.

On filtre le mélange obtenu, le précipité est séché puis pesé. On trouve $m(MgCO_3) = 49$ mg.

1. Écrire l'équation de la réaction de précipitation. Quel est l'avancement maximal de cette réaction ?

2. Calculer l'avancement final de la réaction ainsi que le taux d'avancement final.

3. Quelle est la composition du système dans l'état final ? Est-ce un état d'équilibre ?

1. La formation du précipité est due à la réaction entre les ions magnésium et carbonate d'équation :

$$Mg^{2+}(aq) + CO_3^{2-}(aq) = MgCO_3(s)$$

On peut dresser un tableau d'avancement ci-après.
L'avancement maximal correspondrait à la disparition du réactif en défaut, ici Mg^{2+} : $\boldsymbol{x_{max} = 1{,}00}$ **mmol**

Pour s'entraîner : Ex. 14

Équation de la réaction		$Mg^{2+}(aq) + CO_3^{2-}(aq) = MgCO_3(s)$		
État	Avancement	$n(Mg^{2+})$ (mmol)	$n(CO_3^{2-})$ (mmol)	$n(MgCO_3)$ (mmol)
initial	0	1,00	1,20	0
en cours	x	$1{,}00 - x$	$1{,}20 - x$	x
final	x_f	$1{,}00 - x_f$	$1{,}20 - x_f$	x_f

2. L'avancement final, x_f, est égal à la quantité de carbonate de magnésium obtenu.

$$x_f = \frac{m(MgCO_3)}{M(MgCO_3)} = \frac{49 \times 10^{-3}}{84{,}3}$$

$$\boldsymbol{x_f = 0{,}58 \times 10^{-3}\ \text{mol} = 0{,}58\ \text{mmol}}$$

$$\tau = \frac{x_f}{x_{max}} = \mathbf{0{,}58} \quad \text{soit :} \quad \mathbf{58\ \%}$$

3. Dans l'état final, le système contient :

$\boldsymbol{n_f(MgCO_3) = 0{,}58}$ **mmol**
$\boldsymbol{n_f(Mg^{2+})} = 1{,}00 - x_f = \mathbf{0{,}42}$ **mmol**
$\boldsymbol{n_f(CO_3^{2-})} = 1{,}20 - x_f = \mathbf{0{,}62}$ **mmol** .

Produits et réactifs coexistent dans l'état final, **c'est un état d'équilibre**.

Exercices du chapitre Chimie 5 : L'équilibre chimique

Applications directes

Écrire l'équation d'une réaction acido-basique

(§ 1 du cours)

1. Identifier des couples acide/base

1. Parmi les couples suivants, quels sont les couples acide/base ?
MnO_4^- (aq) / Mn^{2+}(aq) ; CH_3CO_2H (aq) / $CH_3CO_2^-$ (aq) ;
Fe^{3+} (aq) / Fe^{2+} (aq) ; $S_2O_8{}^{2-}$ (aq) / SO_4^{2-} (aq) ;
O_2 (g) / H_2O (ℓ) ; $CH_3NH_3^+$ (aq) / CH_3NH_2 (aq) ;
I_2 (aq) / I^- (aq) ; CO_2, H_2O (aq) / HCO_3^- (aq).

2. Écrire les demi-équations acido-basiques correspondantes.

2. Rechercher des acides et des bases conjugués

On considère les espèces chimiques suivantes :
$C_6H_5CO_2H$; $HCOO^-$; HO^- ; NH_4^+ ; HF ; $HCOOH$; F^- ; NH_3 ; $C_6H_5CO_2^-$; H_2O

1. Former les couples acide/base.

2. Écrire les équations des réactions acido-basiques avec l'eau de ces espèces chimiques.

3. Écrire des équations de réactions acido-basiques

L'acide acétylsalicylique, $C_9H_8O_4$, noté *HA*, plus connu sous le nom d'aspirine est, comme son nom l'indique, un acide.

1. Écrire l'équation de la réaction entre l'aspirine et l'eau.

2. Un comprimé d'Alka-Seltzer® contient, entre autres, de l'acide acétylsalicylique et de l'hydrogénocarbonate de sodium, $NaHCO_3$.

a. Écrire l'équation de dissolution de l'hydrogénocarbonate de sodium dans l'eau.

b. L'ion hydrogénocarbonate est une base. Son acide conjugué est CO_2, H_2O. Écrire l'équation de sa réaction avec l'aspirine.

c. Justifier l'effervescence observée lors de la dissolution du comprimé d'Alka-Seltzer®.

Définir et mesurer le pH d'une solution

(§ 2 du cours)

4. Mesurer le pH

Compléter le texte suivant :

Une détermination approchée du pH s'effectue à l'aide de .....(1)..... .....(2)..... Pour une mesure précise, on utilise un .....(3)..... Il est constitué d'une .....(4)..... de mesure qui doit être .....(5)..... à l'eau distillée avant d'être plongée dans la .....(6)..... Avant la mesure, il faut .....(7)..... le pH-mètre.

5. Calculer un pH ou une concentration en ions oxonium

1. La concentration en ions oxonium d'une solution vaut $4{,}8 \times 10^{-4}$ mol.L^{-1}. Quelle est la valeur du pH de cette solution ?

2. Reprendre la même question pour une solution telle que $[H_3O^+] = 6{,}9 \times 10^{-8}$ mol.L^{-1}.

3. Une solution aqueuse a un pH égal à 3,92. Quelle est la concentration en ions oxonium dans cette solution ?

6. Utiliser la définition du pH

1. Recopier, puis compléter le tableau suivant :

pH		3,4		6,8		9,6
$[H_3O^+]$ (mol . L^{-1})	$5{,}0 \times 10^{-2}$		$7{,}4 \times 10^{-5}$		$2{,}6 \times 10^{-8}$	

2. Comment varie le pH lorsque la concentration en ions oxonium diminue ?

7. Utiliser la fonction logarithme

1. Une solution aqueuse *A* a un pH égal à 5,6. **Sans utiliser de calculatrice**, préciser si la valeur, en mol.L^{-1}, de la concentration en ions oxonium est égale à $2{,}5 \times 10^{-6}$ ou $2{,}5 \times 10^{-5}$.

2. La concentration en ions oxonium dans une solution aqueuse *B* est égale à $6{,}3 \times 10^{-10}$ mol.L^{-1}. **Sans utiliser de calculatrice**, préciser si la valeur du pH de cette solution est égale à 8,2, 9,2 ou 10,2.

8. Contrôler le pH

PH PLUS
PH MINUS

Le pH d'une eau de piscine doit être compris entre 7,2 et 7,6. Pour diminuer la valeur du pH, on peut utiliser des cristaux d'hydrogénosulfate de sodium, $NaHSO_4$ (s) et pour augmenter le pH des cristaux de carbonate de sodium Na_2CO_3 (s).

1. Comment peut-on mesurer simplement le pH de l'eau d'une piscine ?

2. a. Écrire l'équation de dissolution de l'hydrogénosulfate de sodium dans l'eau.

b. L'ion hydrogénosulfate est un acide. Écrire l'équation de la réaction acido-basique entre cet ion et l'eau.

c. Justifier l'utilisation de l'hydrogénosulfate de sodium pour diminuer la valeur du pH.

3. a. Écrire l'équation de dissolution du carbonate de sodium dans l'eau.

b. L'ion carbonate est une base. Écrire l'équation de la réaction acido-basique entre cet ion et l'ion oxonium.

c. Justifier l'utilisation du carbonate de sodium pour augmenter le pH d'une solution.

Définir et déterminer un taux d'avancement final

(§ 3 du cours)

9. Déterminer un avancement final

(voir les difficultés du chapitre)

Une solution d'acide chloroacétique, CH_2ClCO_2H de volume $V = 20{,}0$ mL, de concentration en soluté apporté $C = 1{,}0 \times 10^{-2}$ mol.L^{-1}, a un pH égal à 2,37.

1. Indiquer les réglages et précautions nécessaires lors de la mesure du pH avec un pH-mètre.

2. Écrire l'équation de la réaction entre l'acide et l'eau.

3. Calculer l'avancement maximal de cette réaction.

4. À l'aide de la valeur du pH, déterminer l'avancement final et le taux d'avancement final. La réaction est-elle totale ?

11. Utiliser le taux d'avancement final

L'acide nitreux a pour formule HNO_2

1. Quelle est sa base conjuguée ?

2. Écrire l'équation de la réaction entre l'acide et l'eau.

3. Pour une solution de volume $V = 50{,}0$ mL et de concentration apportée $C = 1{,}0 \times 10^{-2}$ mol.L^{-1}, le taux d'avancement final τ de cette réaction vaut 0,22.

a. Calculer l'avancement maximal.

b. Calculer l'avancement final.

c. En déduire le pH de cette solution.

Définir l'état d'équilibre d'un système chimique

(§ 4 du cours)

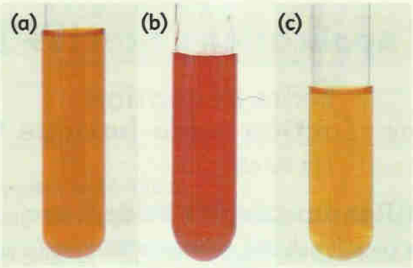
12. Déterminer un sens d'évolution

L'hélianthine existe sous deux formes de couleurs différentes : l'une est rouge lorsque le pH de la solution est inférieur à 3,1, l'autre est jaune lorsque le pH de la solution est supérieur à 4,4.

1. À 20,0 mL d'une solution d'acide benzoïque de concentration $C = 1{,}0$ mmol.L^{-1}, on ajoute quelques gouttes d'hélianthine. La solution devient orange **(a)**. Que peut-on dire du pH de cette solution ?

Exercices du chapitre Chimie 5 : L'équilibre chimique

2. On partage en deux la solution orange et, à la première moitié, on ajoute une pointe de spatule d'acide benzoïque. La solution devient rouge **(b)**. Le pH de la solution a-t-il augmenté ou diminué ? Dans quel sens a évolué la concentration en ions oxonium ? Comment interpréter cette évolution ?



3. À la deuxième moitié de la solution orange, on ajoute une pointe de spatule de benzoate de sodium. La solution devient jaune **(c)**. Le pH de la solution a-t-il augmenté ou diminué ? Dans quel sens a évolué la concentration en ions oxonium ? Comment interpréter cette évolution ?

13. Déterminer la composition dans un état final

(voir exploiter un énoncé)

On mélange un volume $V_A = 100$ mL de solution de nitrate de calcium, Ca^{2+} (aq) + 2 NO_3^- (aq), de concentration $C_A = 3{,}00 \times 10^{-2}$ mol.L^{-1} et un volume $V_B = 100$ mL de solution de sulfate de sodium, 2 Na^+ (aq) + SO_4^{2-} (aq), de concentration $C_B = 2{,}00 \times 10^{-2}$ mol.L^{-1}. On observe l'apparition d'un précipité blanc de sulfate de calcium. On filtre le mélange obtenu et on récupère le précipité. Après rinçage et séchage, on obtient un précipité de masse $m = 0{,}19$ g.

1. Déterminer les quantités d'ions calcium et sulfate dans l'état initial. En déduire l'avancement maximal de la réaction de précipitation.

2. Déterminer l'avancement final et le taux d'avancement final de la réaction. Est-elle totale ?

3. Quelle est la composition en quantités de matière du système dans l'état final ?

Utilisation des acquis

16. Solution de phénol

La solution aqueuse de phénol C_6H_5OH est connue pour ses propriétés antiseptiques depuis la fin du XVIII^e siècle.

Le phénol est un acide solide de solubilité dans l'eau $s = 9{,}4$ g.L^{-1} à 20 °C.

1. Quelle est la formule de la base conjuguée du phénol ?

2. Écrire l'équation de la réaction entre le phénol et l'eau.

3. Déterminer, à 20 °C, la concentration molaire d'une solution saturée de phénol.

4. On considère un volume $V = 30{,}0$ mL de solution saturée de phénol. Déterminer l'avancement maximal de la réaction acido-basique.

5. Le pH de cette solution vaut 5,5. Déterminer l'avancement final et le taux d'avancement final. La réaction du phénol avec l'eau est-elle totale ?

18. Acide nitreux

On considère trois solutions aqueuses S_1, S_2 et S_3 d'acide nitreux, HNO_2 de concentrations molaires apportées respectives :

$C_1 = 1{,}0 \times 10^{-1}$ mol.L^{-1}, $C_2 = 1{,}0 \times 10^{-2}$ mol.L^{-1} et

$C_3 = 1{,}0 \times 10^{-5}$ mol.L^{-1}.

1. Écrire l'équation de la réaction entre l'acide nitreux et l'eau.

2. La mesure du pH de ces trois solutions conduit aux valeurs suivantes : $pH_1 = 2{,}1$, $pH_2 = 2{,}7$ et $pH_3 = 5{,}0$.

a. Calculer, dans les trois cas, le taux d'avancement final de la transformation.

b. Le taux d'avancement final dépend-il de la concentration initiale ? Dans quel cas cette transformation peut-elle être considérée comme totale ?

19. L'acide iodhydrique *

(voir résoudre exercice)

On dispose d'une solution S_0 d'acide iodhydrique, HI, de densité par rapport à l'eau $d = 1{,}26$ et contenant $P = 28{,}0$ % en masse d'acide iodhydrique.

1. Déterminer la concentration molaire apportée en acide iodhydrique de la solution S_0.

2. On prépare à partir de la solution S_0 un volume $V = 500{,}0$ mL de solution S_1 de concentration $C_1 = 0{,}050$ mol.L^{-1}. Décrire le mode opératoire de cette préparation.

3. On prélève un volume $V' = 5{,}0$ mL de solution S_1 qu'on introduit dans une fiole jaugée de 200,0 mL et on complète avec de l'eau distillée.

a. Quelle est la concentration de la solution S_2 ainsi obtenue ?

b. Le pH de la solution S_2 vaut 2,90. Calculer le taux d'avancement final de la réaction entre l'acide iodhydrique et l'eau. La réaction peut-elle être considérée comme totale ?

Donnée : masse volumique de l'eau : $\mu_{eau} = 1{,}0 \times 10^3$ g.L^{-1}.

21. Chromate d'argent *

On mélange un volume $V_A = 50$ mL de solution de chromate de potassium, 2 K^+ (aq) + CrO_4^{2-} (aq), de concentration :

$$C_A = 2{,}00 \times 10^{-2} \text{ mol.L}^{-1}$$

et un volume $V_B = 50$ mL de solution de nitrate d'argent :

$$Ag^+ \text{ (aq)} + NO_3^- \text{ (aq)}$$

de concentration $C_B = 4{,}00 \times 10^{-2}$ mol.L^{-1}. On observe l'apparition d'un précipité rouge brique de chromate d'argent. On filtre le mélange obtenu et on récupère le précipité. Après rinçage et séchage, on obtient une masse $m = 0{,}21$ g.

1. Déterminer les quantités d'ions argent et chromate dans l'état initial. Comment qualifier un tel mélange ? Quel est l'avancement maximal de la réaction de précipitation ?

2. Déterminer l'avancement final et le taux d'avancement final de la réaction. Conclure.

3. Quelle est la composition en quantités de matière du système dans l'état final ?

22. Totale ou non totale ? *

On prépare 250 mL d'une solution d'acide chlorhydrique S en dissolvant 0,20 L de chlorure d'hydrogène gazeux, ou acide chlorhydrique HCl, dans environ 200 mL d'eau placée dans une fiole jaugée de 250 mL, puis en ajoutant la quantité d'eau nécessaire et en homogénéisant.

1. Déterminer la concentration molaire de la solution.

2. On mesure le pH de la solution. On lit 1,48.

a. Écrire l'équation de la réaction entre le chlorure d'hydrogène et l'eau.

b. Déterminer le taux d'avancement final.

c. La réaction entre l'acide chlorhydrique et l'eau peut-elle être considérée comme totale ?

3. Par dilution, on prépare à partir de la solution S, un volume $V_1 = 100$ mL de solution S_1 de concentration $C_1 = 1{,}0 \times 10^{-3}$ mol.L^{-1}.

a. Indiquer le mode opératoire de la préparation de la solution S_1.

b. Quel est le pH de cette solution ?

4. On considère une solution S_2 d'acide éthanoïque de concentration $C_2 = 1{,}0 \times 10^{-3}$ mol.L^{-1} et de volume $V_2 = 100$ mL. Le pH de cette solution est égal à 3,9.

a. Écrire l'équation de la réaction entre l'acide éthanoïque et l'eau.

b. Déterminer le taux d'avancement final de cette réaction. Conclure.

c. Comparer les pH des solutions S_1 et S_2. Interpréter.

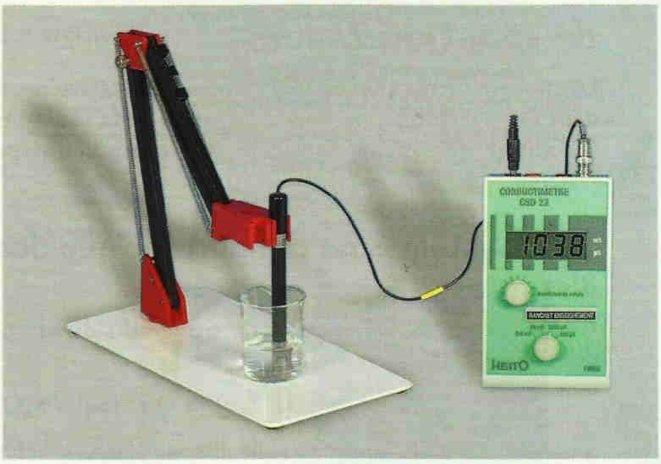
Donnée : volume molaire des gaz dans les conditions de l'expérience : $V_m = 24$ L.mol^{-1}.

Chimie 6 : Quotient de réaction ; constante d'équilibre

Activités préparatoires

A. Conductivité et concentration

- Étalonner un conductimètre.
- Verser, dans un bécher, environ 50 mL d'une solution de nitrate de sodium de concentration molaire *C*.
- Plonger, dans cette solution, la sonde du conductimètre.
- Mesurer la conductivité σ de la solution **[Doc. 1]**.



Doc. 1 *Mesure de la conductivité : $\sigma = 1\,038$ µS . cm^{-1}.*

1. Écrire l'équation de dissolution du nitrate de sodium, $NaNO_3$ (s), dans l'eau. En déduire la relation entre les concentrations effectives des ions sodium et nitrate.

2. Écrire la relation entre la conductivité et les concentrations molaires effectives des ions sodium et nitrate.

3. Déduire des réponses aux questions précédentes les concentrations molaires effectives des ions sodium et nitrate dans cette solution, sachant que leurs conductivités molaires ioniques valent respectivement à 25 °C :

$\lambda_{Na^+} = 5{,}01$ mS . m^2 . mol^{-1} ;

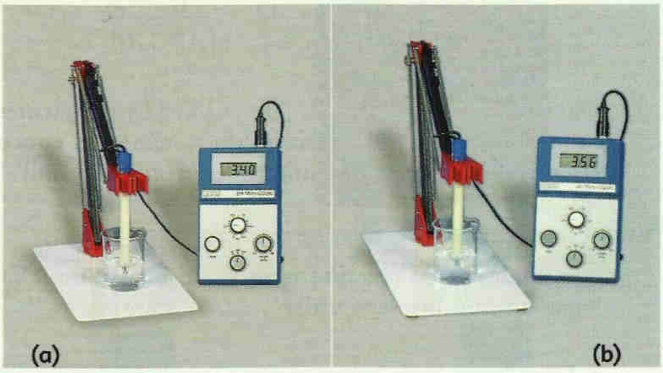
$\lambda_{NO_3^-} = 7{,}14$ mS . m^2 . mol^{-1}.

> Voir § 2.1 du cours, p. 125

B. Mesures de pH

Verser, dans un bécher (I), une solution S_1 d'acide éthanoïque de concentration en soluté apporté $C_1 = 1{,}00 \times 10^{-2}$ mol . L^{-1}.

- Mesurer son pH **[Doc. 2.a]**.
- Verser, dans un bécher (II), une solution S_2 d'acide éthanoïque de concentration en soluté apporté $C_2 = 5{,}00 \times 10^{-3}$ mol . L^{-1}.
- Mesurer son pH **[Doc. 2.b]**.



Doc. 2 *Mesures du pH des solutions S_1 (a) et S_2 (b).*

1. Écrire l'équation de la réaction entre l'acide éthanoïque, noté HA, et l'eau.

2. À l'aide des valeurs du pH, déterminer les concentrations molaires effectives des espèces chimiques en solution dans les béchers (I) et (II).

3. En déduire, dans chaque cas, la valeur de l'expression $\dfrac{[A^-]_f . [H_3O^+]_f}{[HA]_f}$

Que constate-t-on ?

> Voir § 2.3 du cours, p. 127 et ex. 18

Comment définir et déterminer une constante d'équilibre ?

Chimie 6 : Quotient de réaction ; constante d'équilibre

1. Comment définir un quotient de réaction ?

Le quotient de réaction est une grandeur qui caractérise un système chimique dans un état donné. Sa valeur, au cours de la réaction, nous renseigne sur l'évolution du système considéré. Son expression dépend de la nature du système.

1.1 Systèmes ne comportant que des espèces dissoutes

- Dans le cas de la réaction de titrage du diiode par une solution de thiosulfate de sodium d'équation [Doc. 1] :

$$I_2\,(aq) + 2\,S_2O_3^{2-}\,(aq) = 2\,I^-\,(aq) + S_4O_6^{2-}\,(aq)$$

toutes les espèces chimiques sont dissoutes dans le solvant eau. Le quotient Q_r de cette réaction, pour un état quelconque du système, s'exprime à l'aide des concentrations effectives des espèces en solution par la relation :

$$Q_r = \frac{[S_4O_6^{2-}].[I^-]^2}{[I_2].[S_2O_3^{2-}]^2}$$

- Plus généralement, par définition :

Le quotient de réaction Q_r pour une réaction en solution aqueuse d'équation :

$$a\,A\,(aq) + b\,B\,(aq) = c\,C\,(aq) + d\,D\,(aq)$$

s'écrit dans un état donné du système :

$$Q_r = \frac{[C]^c.[D]^d}{[A]^a.[B]^b}$$

Dans cette expression, $[A]$, $[B]$, $[C]$ et $[D]$ représentent **les nombres qui mesurent**, dans l'état considéré du système, **les concentrations molaires effectives des espèces chimiques exprimées en mol . L^{-1}**.

Ainsi :

Le quotient de réaction n'est pas dimensionné. Sa valeur s'exprime par un nombre sans unité.

- Dans le cas de la réaction entre l'acide éthanoïque et l'eau, d'équation :

$$CH_3CO_2H\,(aq) + H_2O\,(\ell) = CH_3CO_2^-\,(aq) + H_3O^+\,(aq)$$

l'eau, à la fois réactif et solvant, n'apparaît pas dans l'expression du quotient de réaction qui s'écrit pour un état donné du système :

$$Q_r = \frac{[CH_3CO_2^-].[H_3O^+]}{[CH_3CO_2H]}$$

De façon générale [Doc. 2] :

Par convention, l'eau, lorsqu'elle constitue le solvant, n'intervient pas dans l'écriture d'un quotient de réaction, même si elle figure dans l'équation de la réaction.

Doc. 1 *Dispositif de titrage iodométrique.*

Doc. 2 *Lors d'une coloration capillaire, le coiffeur utilise des produits contenant de l'ammoniac $NH_3\,(aq)$ en solution aqueuse. Le quotient de la réaction avec l'eau, d'équation :*

$$NH_3\,(aq) + H_2O\,(\ell) = NH_4^+\,(aq) + HO^-\,(aq)$$

s'écrit :

$$Q_r = \frac{[NH_4^+].[HO^-]}{[NH_3]}$$

1.2. Systèmes comportant des solides

- Dans le cas de l'oxydation du cuivre métal, Cu, par les ions argent (I), Ag^+ [Doc. 3] selon l'équation :

$$Cu\ (s) + 2\ Ag^+\ (aq) = Cu^{2+}\ (aq) + 2\ Ag\ (s)$$

le système, dans un état donné, comporte les espèces dissoutes, Ag^+ et Cu^{2+}, mais aussi des solides, Cu et Ag. La concentration d'un solide n'est pas définie, elle est remplacée par 1 dans l'expression du quotient de réaction qui s'écrit :

$$Q_r = \frac{[Cu^{2+}]}{[Ag^+]^2}$$

Les espèces solides n'apparaissent donc pas dans l'expression du quotient de réaction.

Par convention, l'expression du quotient d'une réaction faisant intervenir des solides et des espèces dissoutes ne comporte que les concentrations molaires des espèces dissoutes.

Pour des réactions dans lesquelles interviennent des espèces gazeuses, l'expression du quotient de réaction est plus complexe et ne figure pas au programme de la classe de Terminale S.

Doc. 3 *Réaction entre le cuivre et les ions argent (I). Des aiguilles d'argent apparaissent alors que la solution bleuit progressivement.*

Activité 1

Comment écrire le quotient de réaction d'une précipitation ?

Certains solides ioniques, tels que l'hydroxyde de fer (III), le phosphate de calcium $Ca_3(PO_4)_2$ sont peu solubles dans l'eau. Les ions correspondants donnent lieu à des réactions de précipitations [Doc. 4].

1. Écrire l'équation de précipitation de l'hydroxyde de fer (III).
2. Donner l'expression de son quotient de réaction.
3. Écrire le quotient de réaction de la précipitation du phosphate de calcium.

Doc. 4 *La précipitation de l'hydroxyde de fer (III) permet la mise en évidence des ions fer (III).*

> Exploitation

- La précipitation* de l'hydroxyde de fer (III) a pour équation :

$$Fe^{3+}\ (aq) + 3\ HO^-\ (aq) = Fe(OH)_3\ (s)$$

- Dans l'expression du quotient de réaction, les concentrations des espèces solides n'apparaissent pas. Le quotient Q_r de la réaction de précipitation s'écrit :

$$Q_r = \frac{1}{[Fe^{3+}].[HO^-]^3}$$

- Pour la précipitation du phosphate de calcium, à partir des ions Ca^{2+} et phosphate PO_4^{3-}, selon l'équation :

$$3\ Ca^{2+}\ (aq) + 2\ PO_4^{3-}\ (aq) = Ca_3(PO_4)_2\ (s)$$

le quotient de réaction s'écrit :

$$Q_r = \frac{1}{[Ca^{2+}]^3.[PO_4^{3-}]^2}$$

1.3. Propriétés du quotient de réaction

Activité 2

L'expression du quotient de réaction dépend-elle du sens de l'écriture de l'équation de la réaction ?

On considère un système comportant en solution de l'acide méthanoïque, des ions méthanoate, de l'acide éthanoïque et des ions éthanoate.
Ce système peut évoluer soit dans le sens de la formation d'acide méthanoïque, soit dans celui de la formation d'ions méthanoate. Deux équations de réaction sont envisageables :

$$HCO_2^- \text{ (aq)} + CH_3CO_2H \text{ (aq)} = HCO_2H \text{ (aq)} + CH_3CO_2^- \text{ (aq)} \qquad (1)$$

$$HCO_2H \text{ (aq)} + CH_3CO_2^- \text{ (aq)} = HCO_2^- \text{ (aq)} + CH_3CO_2H \text{ (aq)} \qquad (2)$$

1. Quelles sont les expressions Q_{r_1} et Q_{r_2} des quotients de réaction associés à ces deux équations ?

2. Quelle relation existe-t-il entre Q_{r_1} et Q_{r_2} ?

> Exploitation

- Par définition, pour l'équation (1), Q_{r_1} s'écrit :

$$Q_{r_1} = \frac{[HCO_2H].[CH_3CO_2^-]}{[HCO_2^-].[CH_3CO_2H]}$$

De même, pour l'équation (2) :

$$Q_{r_2} = \frac{[HCO_2^-].[CH_3CO_2H]}{[HCO_2H].[CH_3CO_2^-]}$$

- On remarque aisément que $Q_{r_2} = \dfrac{1}{Q_{r_1}}$; ce résultat est général **[Doc. 5]** :

L'expression du quotient de réaction dépend du sens de l'écriture de l'équation de la réaction : les quotients de réaction de deux réactions inverses sont inverses l'un de l'autre.

Doc. 5 *La dissolution* (1) et la précipitation (2) du chromate d'argent Ag_2CrO_4 sont deux réactions inverses d'équations :*

$$Ag_2CrO_4(s) = 2\,Ag^+ (aq) + CrO_4^{2-} (aq) \qquad (1)$$

$$2\,Ag^+ (aq) + CrO_4^{2-} (aq) = Ag_2CrO_4(s) \qquad (2)$$

Les quotients de réaction correspondants sont inverses l'un de l'autre :

$$Q_{r_1} = [Ag^+]^2[CrO_4^{2-}]$$

$$Q_{r_2} = \frac{1}{[Ag^+]^2.[CrO_4^{2-}]}$$

Activité 3

Le quotient de réaction dépend-il de l'avancement ?

Une solution aqueuse, de volume V, est obtenue en introduisant dans l'eau 10,0 mmol d'acide benzoïque et 20,0 mmol d'éthanoate de sodium.

1. Écrire l'équation de la réaction entre l'acide benzoïque $C_6H_5CO_2H$ (aq) et les ions éthanoate $CH_3CO_2^-$ (aq), puis établir un tableau d'avancement.

2. Donner l'expression du quotient de cette réaction pour un état donné et l'exprimer en fonction de l'avancement. Conclure.

> Exploitation

- Il s'agit d'une réaction acido-basique entre l'acide, acide benzoïque, et la base, ion éthanoate, d'où le tableau d'avancement ci-après :

Équation de la réaction		$C_6H_5CO_2H$ (aq)	+ $CH_3CO_2^-$ (aq) =	$C_6H_5CO_2^-$ (aq)	+ CH_3CO_2H (aq)
État	**Avancement (mmol)**	**$n(C_6H_5CO_2H)$ (mmol)**	**$n(CH_3CO_2^-)$ (mmol)**	**$n(C_6H_5CO_2^-)$ (mmol)**	**$n(CH_3CO_2H)$ (mmol)**
initial	0	**10,0**	**20,0**	0	0
en cours de transformation	x	**$10,0 - x$**	**$20,0 - x$**	**x**	**x**
final	x_f	**$10,0 - x_f$**	**$20,0 - x_f$**	**x_f**	**x_f**

- Par définition, le quotient de cette réaction s'écrit :

$$Q_r = \frac{[C_6H_5CO_2^-].[CH_3CO_2H]}{[C_6H_5CO_2H].[CH_3CO_2^-]}$$

Dans l'état d'un système pour lequel l'avancement est égal à x, les concentrations molaires des espèces dissoutes s'expriment, en **mol . L^{-1}**, en fonction du volume V et de l'avancement. Soit, d'après le tableau :

$$[C_6H_5CO_2H] = \frac{(10,0-x).10^{-3}}{V} \qquad [CH_3CO_2^-] = \frac{(20,0-x).10^{-3}}{V}$$

$$[C_6H_5CO_2^-] = [CH_3CO_2H] = \frac{x.10^{-3}}{V}$$

On en déduit : $$Q_r = \frac{x^2}{(10,0-x).(20,0-x)}$$

Au cours de la transformation, l'avancement varie de 0 jusqu'à sa valeur finale x_f. Le quotient de réaction varie également ***[Doc. 6]***.

- Pour x = 2,0 mmol :

$$Q_r = \frac{(2,0)^2}{8,0 \times 18,0} = 0,028$$

- Pour x = 4,0 mmol :

$$Q_r = \frac{(4,0)^2}{6,0 \times 16,0} = 0,17$$

Doc. 6 *Valeurs de Q_r pour deux avancements différents.*

Le quotient de réaction dépend de l'avancement de la réaction.

> Pour s'entraîner : Ex. 1 et 5

2. Quelle grandeur caractérise l'état d'équilibre d'un système ?

2.1. Conductivité et concentration

La conductivité σ ***[Doc. 7 et 8]*** d'une solution ionique caractérise le pouvoir conducteur de cette solution.

CONDUCTIMETRE
CSD 22
8 14
mS
µS
Coefficient de cellule
RANCHET ENSEIGNEMENT
20 mS
2000 µS
200 mS
200 µS
HEITO
PARIS

Doc. 7 *Un conductimètre relié à une cellule conductimétrique permet de connaître la conductivité de la solution.*

Doc. 8 *Cellule conductimétrique.*

Une solution ionique diluée, contenant des ions X_i de concentration $[X_i]$ et de conductivité molaire ionique λ_{X_i} , a une conductivité σ :

$$\mathbf{S.m^{-1}} \longrightarrow \sigma = \sum_i \underset{\underset{\mathbf{S.m^2.mol^{-1}}}{\uparrow}}{\lambda_{X_i}}.[X_i] \longleftarrow \mathbf{mol.m^{-3}}$$

La conductivité de la solution étudiée à *l'activité préparatoire A*, p. 121, vaut σ = 1 038 µS . cm^{-1}. Elle est obtenue par dissolution du nitrate de sodium dans l'eau, selon l'équation :

$$NaNO_3\,(s) \overset{\text{eau}}{=} Na^+(aq) + NO_3^-(aq)$$

Dans cette solution, les concentrations molaires effectives des ions en solution sont égales :

$$[\mathrm{Na^+}] = [\mathrm{NO_3^-}]$$

Or la conductivité σ de la solution est liée à ces concentrations molaires :

$$\sigma = \lambda_{\mathrm{Na^+}} . [\mathrm{Na^+}] + \lambda_{\mathrm{NO_3^-}} . [\mathrm{NO_3^-}]$$

On en déduit : $\sigma = (\lambda_{\mathrm{Na^+}} + \lambda_{\mathrm{NO_3^-}}) . [\mathrm{Na^+}]$

D'où : $[\mathrm{Na^+}] = [\mathrm{NO_3^-}] = \dfrac{\sigma}{\lambda_{\mathrm{Na^+}} + \lambda_{\mathrm{NO_3^-}}}$

$\sigma = 1\,038\ \mathbf{\mu S . cm^{-1}} = 1\,038 \times \mathbf{10^{-6}\ S . cm^{-1}} = 1\,038 \times \mathbf{10^{-6}} \times \mathbf{10^{2}\ S . m^{-1}}$

$\lambda_{\mathrm{Na^+}} = 5{,}01\ \mathbf{mS} . \mathrm{m^2 . mol^{-1}}$ et $\lambda_{\mathrm{NO_3^-}} = 7{,}14\ \mathbf{mS} . \mathrm{m^2 . mol^{-1}}$

$$[\mathrm{Na^+}] = [\mathrm{NO_3^-}] = \frac{1038 \times \mathbf{10^{-6}} \times \mathbf{10^{2}}}{(5{,}01 + 7{,}14) \times \mathbf{10^{-3}}} = 8{,}54\ \mathrm{mol . m^{-3}}$$

d'où : $[\mathrm{Na^+}] = [\mathrm{NO_3^-}] = 8{,}54 \times 10^{-3}\ \mathrm{mol . L^{-1}}$

La connaissance de la conductivité permet, dans ce cas, la détermination de la concentration molaire des ions en solution.

$\mathrm{mS . cm^{-1}} \xrightarrow{\times 10^{-3}} \mathrm{S . cm^{-1}} \xrightarrow{\times 10^{2}} \mathrm{S . m^{-1}}$

$\mathrm{\mu S . cm^{-1}} \xrightarrow{\times 10^{-6}} \mathrm{S . cm^{-1}} \xrightarrow{\times 10^{2}} \mathrm{S . m^{-1}}$

$\mathrm{mol . m^{-3}} \xrightarrow{\times 10^{-3}} \mathrm{mol . L^{-1}}$

$\mathrm{mol . L^{-1}} \xrightarrow{\times 10^{3}} \mathrm{mol . m^{-3}}$

(Voir aussi prérequis, page 96.)

2.2. Quotient de réaction dans l'état d'équilibre

Activité 4

Comment déterminer la valeur du quotient de réaction dans l'état d'équilibre ?

Plonger une cellule conductimétrique dans un volume *V* d'une solution *S* d'acide éthanoïque de concentration molaire apportée* $C = 5{,}0 \times 10^{-2}\ \mathrm{mol . L^{-1}}$. Noter la valeur de la conductivité à 25 °C **[Doc. 9]**.

1. Déterminer, dans l'état d'équilibre, les concentrations molaires effectives des espèces en solution. À 25 °C, on donne :
$\lambda_{\mathrm{H_3O^+}} = 35{,}0\ \mathrm{mS . m^2 . mol^{-1}}$; $\lambda_{\mathrm{CH_3CO_2^-}} = 4{,}09\ \mathrm{mS . m^2 . mol^{-1}}$.

2. En déduire la valeur $Q_{r,\acute{e}q}$ du quotient de réaction dans l'état d'équilibre.

CONDUCTIMETRE
CSD 22
343
mS
µS
RANCHET ENSEIGNEMENT
HEITO
PARIS

Doc. 9 Résultat de la mesure : $\sigma = 343\ \mathrm{\mu S . cm^{-1}}$

> Exploitation

- Lors de la préparation de la solution *S*, une réaction acido-basique entre l'acide éthanoïque et l'eau a lieu :

$$\mathrm{CH_3CO_2H\ (aq) + H_2O\ (\ell) = CH_3CO_2^-\ (aq) + H_3O^+\ (aq)}$$

Cette réaction conduit à un état d'équilibre. Les espèces présentes en solution sont donc les ions éthanoate et oxonium et les molécules d'acide éthanoïque qui n'ont pas réagi.

D'après l'équation de la réaction : $[\mathrm{CH_3CO_2^-}] = [\mathrm{H_3O^+}]$

Les réactions acido-basiques étant instantanées, l'état d'équilibre est déjà atteint lorsqu'on mesure la conductivité de la solution.

La conductivité σ de ces solutions s'exprime en fonction des concentrations en ions éthanoate et oxonium dans l'état d'équilibre.

$\sigma = \lambda_{\mathrm{CH_3CO_2^-}} . [\mathrm{CH_3CO_2^-}]_{\acute{e}q} + \lambda_{\mathrm{H_3O^+}} . [\mathrm{H_3O^+}]_{\acute{e}q}$

On en déduit : $\sigma = (\lambda_{\mathrm{CH_3CO_2^-}} + \lambda_{\mathrm{H_3O^+}}) . [\mathrm{H_3O^+}]_{\acute{e}q}$

*Les grandeurs caractérisant le système dans l'état d'équilibre sont affectées de l'indice **éq**. Elles peuvent être également affectées de l'indice **f** (**f**inal).*

Soit : $[CH_3CO_2^-]_{éq} = [H_3O^+]_{éq} = \dfrac{\sigma}{\lambda_{CH_3CO_2^-} + \lambda_{H_3O^+}}$

$$[CH_3CO_2^-]_{éq} = [H_3O^+]_{éq} = \frac{343 \times 10^{-6} \times 10^2}{(4{,}09 + 35{,}0) \times 10^{-3}}$$

$$[CH_3CO_2^-]_{éq} = [H_3O^+]_{éq} = 0{,}877 \text{ mol.m}^{-3} = 8{,}77 \times 10^{-4} \text{ mol.L}^{-1}$$

En conductimétrie, les concentrations molaires doivent être exprimées en mol . m^{-3}.

Dans l'expression du quotient de réaction, elles doivent être exprimées en mol . L^{-1}.

D'après l'équation de la réaction :

$$n_{éq}(CH_3CO_2H) = n_i\,(CH_3CO_2H) - x_{éq} = C.\,V - n_{éq}(CH_3CO_2^-)$$

Soit, après division par le volume V :

$$[CH_3CO_2H]_{éq} = C - [CH_3CO_2^-]_{éq} = 4{,}9 \times 10^{-2} \text{ mol.L}^{-1}$$

- Par définition, à l'état d'équilibre, le quotient de cette réaction s'écrit :

$$Q_{r,éq} = \frac{[CH_3CO_2^-]_{éq}.[H_3O^+]_{éq}}{[CH_3CO_2H]_{éq}} = \frac{(8{,}77 \times 10^{-4})^2}{4{,}9 \times 10^{-2}} = 1{,}6 \times 10^{-5}$$

2.3. Constante d'équilibre

Activité 5

La valeur du quotient de réaction dans l'état d'équilibre dépend-elle de l'état initial ?

Mesurer la conductivité d'une solution S' d'acide éthanoïque de concentration molaire apportée $C' = 5{,}0 \times 10^{-3}$ mol.L^{-1}.

La valeur de la conductivité vaut $\sigma' = 0{,}107$ mS.cm^{-1} à 25 °C.

1. *En utilisant la même méthode qu'à l'activité précédente, déterminer le quotient $Q'_{r,éq}$ de réaction dans l'état d'équilibre.*
2. *Comparer à la valeur obtenue à l'activité 4.*

> Exploitation

- Par définition, à l'état d'équilibre, le quotient de cette réaction s'écrit :

$$Q'_{r,éq} = \frac{[CH_3CO_2^-]_{éq}.[H_3O^+]_{éq}}{[CH_3CO_2H]_{éq}}$$

Or, comme à l'*activité 4* :

$$[CH_3CO_2^-]_{éq} = [H_3O^+]_{éq} = \frac{\sigma}{\lambda_{CH_3CO_2^-} + \lambda_{H_3O^+}}$$

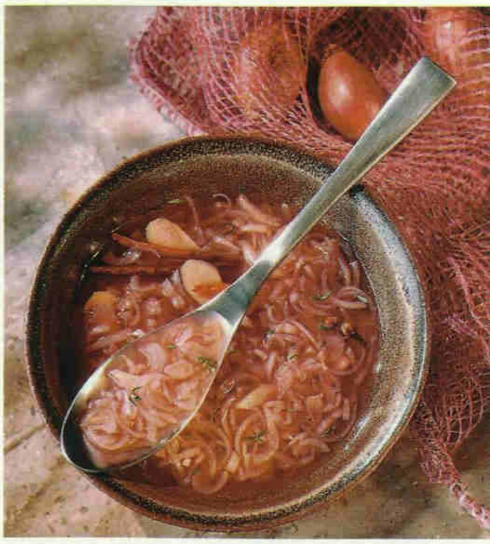
D'où : $[CH_3CO_2^-]_{éq} = [H_3O^+]_{éq} = \dfrac{0{,}107 \times 10^{-3} \times 10^2}{(4{,}09 + 35{,}0) \times 10^{-3}}$

$$[CH_3CO_2^-]_{éq} = [H_3O^+]_{éq} = 0{,}274 \text{ mol.m}^{-3} = 2{,}74 \times 10^{-4} \text{ mol.L}^{-1}$$

$$[CH_3CO_2H]_{éq} = C' - [CH_3CO_2^-]_{éq} = 4{,}7 \times 10^{-3} \text{ mol.L}^{-1}$$

On en déduit : $Q'_{r,éq} = \dfrac{(2{,}74 \times 10^{-4})^2}{4{,}7 \times 10^{-3}} = 1{,}6 \times 10^{-5}$

- Pour les deux solutions, le quotient de réaction prend la même valeur dans l'état d'équilibre. Il ne dépend pas de l'état initial.



Doc. 10 *L'acide éthanoïque ou acétique est responsable de la saveur acide du vinaigre.*

Doc. 11 *Louis Pasteur (1822-1895) étudia la formation de vinaigre et la transformation de l'alcool en acide acétique. Celle-ci s'effectue grâce à un micro-organisme, le Mycoderma aceti.*

Les résultats précédents peuvent être généralisés :

Dans l'état d'équilibre d'un système, le quotient de réaction $Q_{r,éq}$ prend une valeur indépendante de la composition initiale du système. À chaque équation de réaction est associée une constante K appelée *constante d'équilibre*. Sa valeur est égale à $Q_{r,éq}$ et ne dépend que de la température.
Pour une réaction en solution aqueuse d'équation :

$$a\,A\,(aq) + b\,B\,(aq) \;=\; c\,C\,(aq) + d\,D\,(aq)$$

la constante d'équilibre K s'écrit : $K = Q_{r,éq} = \dfrac{[C]^c_{éq}.[D]^d_{éq}}{[A]^a_{éq}.[B]^b_{éq}}$

La constante d'équilibre, comme le quotient de réaction, n'est pas dimensionnée. Sa valeur s'exprime sans unité.

> *Pour s'entraîner : Ex. 8 et 10*

Les constantes d'équilibre associées à des réactions peuvent prendre des valeurs très diverses :

$HCO_2H\,(aq) + H_2O\,(\ell) = HCO_2^-\,(aq) + H_3O^+\,(aq)$
À 25 °C, $K = 1{,}6 \times 10^{-4}$

$C_6H_5CO_2H\,(aq) + CH_3CO_2^-\,(aq) = C_6H_5CO_2^-\,(aq) + CH_3CO_2H\,(aq)$
À 25 °C, $K = 4{,}0$

$CH_3CO_2H\,(aq) + NH_3\,(aq) = CH_3CO_2^-\,(aq) + NH_4^+\,(aq)$
À 25 °C, $K = 2{,}5 \times 10^4$

3. De quels paramètres dépend le taux d'avancement final ?

3.1. Taux d'avancement final et constante d'équilibre

Activité 6

Le taux d'avancement final dépend-il de la constante d'équilibre ?

- Mesurer les conductivités σ_1 et σ_2 de deux solutions : l'une, S_1, d'acide éthanoïque, l'autre, S_2, d'acide méthanoïque, de même concentration apportée $C = 5{,}0 \times 10^{-2}$ mol.L^{-1} **[Doc. 12]**.

1. Quelles sont les concentrations des espèces ioniques dans ces deux solutions ? On donne : $\lambda_{H_3O^+} = 35{,}0$ *mS.m*^{2}*.mol*$^{-1}$ *;* $\lambda_{HCO_2^-} = 5{,}46$ *mS.m*^{2}*.mol*$^{-1}$*.*

2. Quelle est, dans chaque cas, la valeur du taux d'avancement final de la réaction entre l'acide et l'eau ? Conclure.

CONDUCTIMETRE CSD 22
343
CONDUCTIMETRE CSD 22
1129
HEITO

Doc. 12 *Résultats des mesures à 25 °C :* $\sigma_1 = 343\ \mu S.cm^{-1}$; $\sigma_2 = 1\,129\ \mu S.cm^{-1}$.

> Exploitation

- Les espèces ioniques présentes en solution proviennent de la réaction des acides avec l'eau :

$$CH_3CO_2H\,(aq) + H_2O\,(\ell) = CH_3CO_2^-\,(aq) + H_3O^+\,(aq) \qquad (1)$$

$$HCO_2H\,(aq) + H_2O\,(\ell) = HCO_2^-\,(aq) + H_3O^+\,(aq) \qquad (2)$$

Dans S_1 : $[CH_3CO_2^-] = [H_3O^+]$ et dans S_2 : $[HCO_2^-] = [H_3O^+]$

Dans l'état d'équilibre, les concentrations molaires des espèces ioniques se calculent comme à l'*activité 4*.

Dans S_1, solution déjà étudiée à l'*activité 4* :

$$[CH_3CO_2^-]_{éq} = [H_3O^+]_{éq} = 8{,}77 \times 10^{-4}\ \text{mol.L}^{-1}$$

Dans S_2 : $[HCO_2^-]_{éq} = [H_3O^+]_{éq} = \dfrac{\sigma_2}{\lambda_{HCO_2^-}+\lambda_{H_3O^+}} = \dfrac{1129\times10^{-6}\times10^{2}}{(5{,}46+35{,}0)\times10^{-3}}$

$[HCO_2^-]_{éq} = [H_3O^+]_{éq} = 2{,}79\ mol.m^{-3} = 2{,}79 \times 10^{-3}\ mol.L^{-1}$

- Le taux d'avancement final est défini par : $\tau = \dfrac{x_f}{x_{max}} = \dfrac{n_{éq}(H_3O^+)}{n_i(acide)}$

Or : $n_{éq}(H_3O^+) = [H_3O^+]_{éq}.V$ et $n_i(acide) = C.V$ donc : $\tau = \dfrac{[H_3O^+]_{éq}}{C}$

On en déduit :
pour S_1 : $\tau_1 = \dfrac{8{,}77\times10^{-4}}{5{,}0\times10^{-2}} = \mathbf{0{,}018}$ et pour S_2 : $\tau_2 = \dfrac{2{,}79\times10^{-3}}{5{,}0\times10^{-2}} = \mathbf{0{,}056}$

Les réactions (1) et (2) étudiées ne diffèrent que par la nature des acides mis en jeu et donc par la valeur de leur constante d'équilibre **[Doc. 13]**. Pour une même concentration initiale, le taux d'avancement final de ces deux réactions est différent, aussi peut-on conclure :

Le taux d'avancement final d'une réaction dépend de sa constante d'équilibre.

Acide	Constante d'équilibre
acide éthanoïque	$K_1 = 1{,}6 \times 10^{-5}$
acide méthanoïque	$K_2 = 1{,}6 \times 10^{-4}$

Doc. 13 *Constantes d'équilibre, à 25 °C, des réactions des acides avec l'eau.*

3.2. Taux d'avancement final et état initial

Activité 7

Le taux d'avancement final dépend-il de l'état initial ?

Mesurer les conductivités de diverses solutions d'acide éthanoïque à diverses concentrations apportées C et regrouper les résultats **[Doc. 14]**.

Que vaut le taux d'avancement final de la réaction entre l'acide et l'eau pour chacune de ces solutions ? Conclure.

C (mol . L⁻¹)	σ (mS . cm⁻¹)
$5{,}0 \times 10^{-2}$	0,343
$1{,}0 \times 10^{-2}$	0,153
$5{,}0 \times 10^{-3}$	0,107

Doc. 14 *Conductivités de solutions d'acide éthanoïque.*

> Exploitation

Le taux d'avancement final τ se détermine dans ces solutions, comme à l'activité précédente, par : $\tau = \dfrac{[H_3O^+]_{éq}}{C}$

avec : $[H_3O^+]_{éq} = \dfrac{\sigma}{\lambda_{CH_3CO_2^-}+\lambda_{H_3O^+}}$

Les résultats sont regroupés dans le tableau ci-contre **[Doc. 15]**.

Pour un même acide, caractérisé par la constante d'équilibre K associée à l'équation de sa réaction avec l'eau, le taux d'avancement final de la réaction varie lorsque la concentration apportée en acide varie.

Le taux d'avancement final d'une réaction dépend de l'état initial du système.

C (mol . L⁻¹)	$[H_3O^+]_{éq}$ (mol . L⁻¹)	τ
$5{,}0 \times 10^{-2}$	$0{,}88 \times 10^{-3}$	0,018
$1{,}0 \times 10^{-2}$	$0{,}39 \times 10^{-3}$	0,039
$5{,}0 \times 10^{-3}$	$0{,}27 \times 10^{-3}$	0,054

Doc. 15 *La valeur de τ dépend de la concentration initiale : elle augmente lorsque la concentration diminue.*

> Pour s'entraîner : Ex. 13

Exercices du chapitre Chimie 6 : Quotient de réaction ; constante d'équilibre

Applications directes

Définir le quotient de réaction

(§ 1 du cours)

1. Donner l'expression d'un quotient de réaction

Donner pour chaque équation l'expression du quotient de réaction :

1. HCO_2^- (aq) + $C_6H_5CO_2H$ (aq) = HCO_2H(aq) + $C_6H_5CO_2^-$ (aq)

2. CH_3NH_2 (aq) + H_2O (ℓ) = $CH_3NH_3^+$ (aq) + HO^- (aq)

3. H_3O^+ (aq) + HO^- (aq) = 2 H_2O (ℓ)

4. I_2 (aq) + Fe (s) = 2 I^- (aq) + Fe^{2+} (aq)

5. MnO_4^-(aq) + 5 Fe^{2+}(aq) + 8 H^+(aq)
= Mn^{2+}(aq) + 5Fe^{3+}(aq) + 4 H_2O (ℓ)

3. Écrire des équations de réactions

Déduire, à partir des expressions suivantes de quotient de réaction en solution aqueuse, l'équation de la réaction :

1. $Q_r = \dfrac{[HCO_2^-].[CH_3CO_2H]}{[HCO_2H].[CH_3CO_2^-]}$ **2.** $Q_r = \dfrac{[S_4O_6^{2-}].[I^-]^2}{[S_2O_3^{2-}]^2.[I_2]}$

3. $Q_r = \dfrac{[CH_3CO_2^-].[H_3O^+]}{[CH_3CO_2H]}$ **4.** $Q_r = \dfrac{[Al^{3+}]^2}{[Cu^{2+}]^3}$

4. Relier le quotient de réaction à l'équation de la réaction

On considère les équations suivantes :

Cu (s) + 2 Ag^+ (aq) = Cu^{2+} (aq) + 2 Ag (s) (1)
2 Cu (s) + 4 Ag^+ (aq)= 2 Cu^{2+} (aq) + 4 Ag (s) (2)
Cu^{2+} (aq) + 2 Ag (s) = Cu (s) + 2 Ag^+ (aq) (3)

1. a. Que peut-on dire des équations (1) et (2) ?

b. Écrire les quotients de réaction Q_{r_1} et Q_{r_2} correspondants aux équations (1) et (2).

L'expression du quotient de réaction dépend-elle de l'écriture de l'équation de la réaction ?

2. a. Que peut-on dire des équations (1) et (3) ?

b. Écrire les quotients de réaction Q_{r_1} et Q_{r_3} correspondants aux équations (1) et (3).

L'expression du quotient de réaction dépend-elle du sens d'écriture de l'équation ?

5. Calculer un quotient de réaction

1. L'acide ascorbique $C_6H_8O_6$ ou vitamine C, présente dans de nombreux fruits, est un acide au sens de Brönsted. Quelle est la formule de sa base conjuguée ?

2. Dans l'état initial, une solution aqueuse de volume V = 100,0 mL contient 10 mmol d'acide ascorbique, 10 mmol d'ion ascorbate, 10 mmol d'acide éthanoïque et 10 mmol d'ions éthanoate. Le système évolue dans le sens de formation de l'ion ascorbate.

a. Écrire l'équation de la réaction acido-basique.

b. Calculer le quotient de réaction lorsque l'avancement vaut 1,0 mmol ; puis 2,0 mmol. Conclure.

6. Relier le quotient de réaction à l'avancement

On introduit dans un bécher une solution contenant 50,0 mmol d'iodure de potassium, K^+ (aq) + I^- (aq). Puis on y ajoute une solution contenant 10,0 mmol de peroxodisulfate de potassium, 2 K^+ (aq) + $S_2O_8^{2-}$ (aq). La solution de volume V jaunit, puis brunit, car du diiode apparaît. Des ions sulfate se forment également.

1. Écrire l'équation de la réaction.

2. À l'aide d'un tableau d'avancement, déterminer l'état du système lorsque l'avancement prend les valeurs 0 mmol ; 2,0 mmol ; puis 8,0 mmol.

3. Calculer, pour ces trois états, la valeur du quotient de la réaction. Dépend-elle de l'avancement ?

Caractériser l'état d'équilibre

(§ 2 du cours)

7. Effectuer des changements d'unités

Effectuer les conversions suivantes :

1. $C = 8,5 \times 10^{-4}$ mol . L^{-1} = ... mol . m^{-3}

2. $C = 6,7 \times 10^{-2}$ mol . m^{-3} = ... mol . L^{-1}

3. $\sigma = 5,45 \times 10^{-1}$ S . m^{-1} = ... mS . cm^{-1}

4. σ = 497 µS . cm^{-1} = ... mS . m^{-1}

8. Calculer des concentrations molaires

On considère une solution obtenue en dissolvant du chlorure de sodium dans l'eau. La conductivité σ de cette solution, à 25 °C, vaut σ = 1 224 µS . cm^{-1}.

1. Écrire l'équation de dissolution du chlorure de sodium dans l'eau.

2. Déterminer les valeurs des concentrations des espèces ioniques.

Données : à 25 °C, λ_{Na^+} = 5,01 mS . m^2 . mol^{-1} ;
λ_{Cl^-} = 7,63 mS . m^2 . mol^{-1}.

10. Déterminer une constante d'équilibre

On considère une solution aqueuse d'acide benzoïque, $C_6H_5CO_2H$ noté HA, de concentration molaire apportée $C = 1,0 \times 10^{-3}$ mol . L^{-1}. Dans l'état d'équilibre, la concentration en acide HA est égale à $7,8 \times 10^{-4}$ mol . L^{-1}.

1. Écrire l'équation de la réaction entre l'acide et l'eau.

2. Calculer la constante d'équilibre de cette réaction.

11. Utiliser la conductivité

(voir les difficultés du chapitre)

1. Écrire l'équation de la réaction entre l'acide propanoïque $C_2H_5CO_2H$ et l'eau.

2. a. On mesure la conductivité à 25 °C de solutions d'acide propanoïque pour différentes concentrations C de soluté apporté. Les résultats sont regroupés dans le tableau ci-après.

C (mol . L^{-1})	$1,0 \times 10^{-2}$	$5,0 \times 10^{-3}$	$1,0 \times 10^{-3}$
σ (µS . cm^{-1})	143	100	43

Déterminer, dans chaque cas, les valeurs des concentrations effectives des ions.

b. En déduire, dans chaque cas, la concentration effective de l'acide propanoïque.

c. Déterminer, dans chaque cas, le quotient de réaction dans l'état d'équilibre. Conclure.

Données : à 25 °C, $\lambda_{H_3O^+}$ = 35,0 mS . m^2 . mol^{-1} ;
$\lambda_{C_2H_5CO_2^-}$ = 3,58 mS . m^2 . mol^{-1}.

Connaître les paramètres qui influencent le taux d'avancement final

(§ 3 du cours)

13. Rechercher l'influence de la constante d'équilibre

On considère deux solutions S_1 et S_2 de concentration molaire en soluté apporté égale à $1,0 \times 10^{-2}$ mol . L^{-1}. S_1 est une solution d'acide monochloroéthanoïque CH_2ClCO_2H et S_2 une solution d'acide dichloroéthanoïque $CHCl_2CO_2H$. Les conductivités σ_1 et σ_2 des solutions S_1 et S_2 valent respectivement, à 25 °C, 0,167 S . m^{-1} et 0,330 S . m^{-1}.

1. Écrire les équations des réactions entre chaque acide et l'eau.

2. Déterminer les concentrations des ions dans ces solutions.

3. En déduire le taux d'avancement final de ces réactions.

4. Calculer les constantes d'équilibre K_1 et K_2 associées à ces réactions.

5. En utilisant les résultats des questions **3.** et **4.**, préciser si le taux d'avancement final dépend de la constante d'équilibre.

Exercices du chapitre Chimie 6 : Quotient de réaction ; constante d'équilibre

Données : à 25 °C, conductivités molaires ioniques :

$\lambda_{H_3O^+} = 35,0 \times 10^{-3}$ S.m².mol⁻¹ ;

$\lambda_{CH_2ClCO_2^-} = 4,22 \times 10^{-3}$ S.m².mol⁻¹ ;

$\lambda_{CHCl_2CO_2^-} = 3,83 \times 10^{-3}$ S.m².mol⁻¹.

14. Rechercher l'influence de la concentration

1. Écrire l'équation de la réaction entre l'ammoniac et l'eau.

2. On mesure, à 25 °C, la conductivité σ de solutions d'ammoniac de différentes concentrations C en ammoniac apporté. Les résultats sont reportés dans le tableau ci-après.

C (mol . L⁻¹)	$1,0 \times 10^{-2}$	$5,0 \times 10^{-3}$	$1,0 \times 10^{-3}$
σ (µS . cm⁻¹)	100,4	70,0	33,3

Déterminer la concentration molaire des espèces ioniques présentes dans chaque solution.

3. Déduire des résultats précédents le taux d'avancement final. Dépend-il de la concentration C en soluté apporté ?

Données : à 25 °C, $\lambda_{HO^-} = 19,9$ mS.m².mol⁻¹ ;

$\lambda_{NH_4^+} = 7,34$ mS.m².mol⁻¹.

Utilisation des acquis

15. Acide benzoïque et ion éthanoate *

(voir exploiter un énoncé)

Une solution de volume V contient, dans l'état initial, 1,0 mmol de chacune des espèces suivantes : acide benzoïque, éthanoate de sodium, benzoate de sodium et acide éthanoïque. Le système évolue dans le sens de la formation d'acide éthanoïque.

1. Écrire l'équation de la réaction entre l'acide benzoïque $C_6H_5CO_2H$ (aq) et l'ion éthanoate $CH_3CO_2^-$ (aq).

2. Établir un tableau d'avancement.

3. Exprimer la constante d'équilibre en fonction de l'avancement $x_{éq}$ dans l'état d'équilibre.

4. Sachant que la constante d'équilibre vaut 4,0, déterminer $x_{éq}$.

5. Quelle est, en quantité de matière, la composition du système dans l'état d'équilibre ? SOS

16. Composition dans l'état d'équilibre *

(voir exploiter un énoncé)

1. L'acide acétylsalicylique ou aspirine est un acide de formule $C_9H_8O_4$ noté HA. Écrire l'équation de la réaction entre cet acide et l'eau et donner l'expression de sa constante d'équilibre.

2. On considère un volume $V = 100,0$ mL de solution d'acide acétylsalicylique de concentration apportée $C = 5,00 \times 10^{-3}$ mol.L⁻¹.

Exprimer les concentrations molaires des espèces en solution en fonction de l'avancement de la réaction dans l'état d'équilibre $x_{éq}$.

3. À l'aide de la constante d'équilibre K, montrer que $x_{éq}$ est solution d'une équation du second degré.

4. Connaissant la valeur de $K = 3,2 \times 10^{-4}$ à 25 °C, résoudre cette équation et donner la valeur de $x_{éq}$. SOS

5. En déduire la valeur du pH de la solution.

18. Mesures de pH

On mesure le pH de deux solutions d'acide éthanoïque de concentration apportée C (voir l'*activité préparatoire B*, p. 121).

C (mol . L⁻¹)	$1,00 \times 10^{-2}$	$5,00 \times 10^{-3}$
pH	3,40	3,56

1. Écrire l'équation de la réaction de l'acide avec l'eau.

2. Déterminer, dans chaque cas, les concentrations effectives des espèces chimiques présentes en solution.

3. Calculer, dans chaque cas, le quotient de la réaction. En déduire la valeur de la constante d'équilibre associée à l'équation de cette réaction.

19. Taux d'avancement final et constante d'équilibre *

On considère une solution aqueuse d'acide HA de concentration C en soluté apporté.

1. Écrire l'équation de la réaction entre l'acide HA et l'eau.

2. Établir l'expression du taux d'avancement final τ en fonction de la concentration des ions A^- et de la concentration C.

3. Donner l'expression de la constante d'équilibre K en fonction des concentrations molaires des seules espèces A^- et HA.

4. a. Rechercher la relation entre les concentrations $[A^-]$, $[HA]$ et C. SOS

b. En déduire la relation entre le taux d'avancement final, la constante d'équilibre et la concentration C.

5. Comment est modifiée cette relation lorsque l'acide est peu dissocié ? SOS

6. Justifier, à l'aide de la relation précédente, l'influence de la constante d'équilibre et de l'état initial sur le taux d'avancement final.

Exercices expérimentaux ou documentaires

21. Solubilité de l'iodure de plomb *

Précipité d'iodure de plomb.

On dissout dans un bécher (1) environ 0,3 g d'iodure de potassium dans environ 20 mL d'eau ; dans un bécher (2), on dissout environ 0,3 g de nitrate de plomb dans environ 20 mL d'eau. On mélange le contenu des deux béchers. Un précipité jaune d'iodure de plomb apparaît.

1. Écrire l'équation de précipitation de l'iodure de plomb et donner l'expression de la constante d'équilibre associée à cette réaction.

2. On filtre le précipité obtenu et on le rince à l'eau. On introduit dans un petit bécher contenant de l'eau un peu du précipité de façon à obtenir une solution saturée S d'iodure de plomb.

a. Comment vérifier que la solution est saturée ?

b. Quelle relation existe-t-il entre les concentrations molaires des ions plomb (II) Pb^{2+} et iodure I^- ? SOS

3. On mesure, à 25 °C, la conductivité $\sigma(S)$ de la solution S et la conductivité σ(eau) de l'eau distillée. On obtient $\sigma(S) = 286$ µS.cm⁻¹ et σ(eau) = 17 µS.cm⁻¹.

a. Que représente la différence $\sigma = \sigma(S) - \sigma(\text{eau})$?

b. Quelle est la relation entre σ et la concentration des ions Pb^{2+} ? En déduire cette concentration. SOS

c. Quelle est, en mol.L⁻¹ et en g.L⁻¹, la solubilité de l'iodure de plomb ? SOS

d. Déterminer, à 25 °C, la constante d'équilibre associée à la réaction de précipitation.

Chimie 7 : Constante d'acidité d'un couple acide / base

Activités préparatoires

A. L'eau, espèce amphotère

L'eau est la base du couple $H_3O^+(aq)$ / $H_2O(\ell)$ et l'acide du couple $H_2O(\ell)$ / $HO^-(aq)$.
À 25 °C, le pH de l'eau pure est égal à 7,0.

1. *Écrire l'équation de la réaction entre l'acide H_2O et la base H_2O. Justifier alors la présence d'ions oxonium et d'ions hydroxyde dans l'eau pure.*
2. *Déterminer, à 25 °C, pour un volume $V = 1{,}0$ L, les valeurs de l'avancement à l'équilibre et de l'avancement maximal. En déduire le taux d'avancement final de cette réaction.*
3. *Donner l'expression de la constante d'équilibre associée à cette réaction. Quelle est sa valeur à 25 °C ?*

Données : masse volumique de l'eau à 25 °C : $\mu_0 = 1{,}00 \times 10^3$ g . L^{-1} ;
masses molaires atomiques :

$$M(\text{H}) = 1{,}0 \text{ g . mol}^{-1} \quad \text{et} \quad M(\text{O}) = 16{,}0 \text{ g . mol}^{-1}.$$

› ***Voir § 1 du cours, p. 144***

EAU DÉMINÉRALISÉE

Doc. 1 *Les eaux déminéralisées, disponibles au laboratoire ou dans le commerce, contiennent aussi des ions oxonium H_3O^+ et hydroxyde HO^-.*

B. Comparaison du comportement des acides en solution

On considère trois solutions aqueuses S_1, S_2 et S_3 de même concentration apportée en acide $C = 1{,}0 \times 10^{-2}$ mol . L^{-1}.
S_1 est une solution d'acide éthanoïque (ou acétique), S_2 d'acide méthanoïque (ou formique), S_3 d'acide chlorhydrique.
À 25 °C, mesurer successivement le pH de ces trois solutions **[*Doc. 2*]**.

1. *Écrire l'équation de la réaction qui a lieu lors de la mise en solution d'un acide HA dans l'eau. Donner l'expression du taux d'avancement final de cette réaction en fonction du pH et de la concentration apportée C.*
2. *Pour ces différents acides, comment varie le taux d'avancement final en fonction du pH ?*
3. *Sachant que les constantes d'équilibre associées aux équations des réactions entre ces acides et l'eau valent respectivement à 25 °C :*
$K_1 = 1{,}8 \times 10^{-5}$; $K_2 = 1{,}8 \times 10^{-4}$ *et* $K_3 = 2{,}0 \times 10^{6}$
préciser l'influence de la valeur de la constante d'équilibre sur le taux d'avancement final.

› ***Voir § 3 du cours, p. 148***

pH METRE PSD 21
3.40
pH METRE PSD 21
2.90
pH METRE PSD 21
2.00
Température
Echelle
Tarage
pH mV
HEITO PARIS

Doc. 2 *Mesure du pH des solutions : $pH_{S_1} = 3{,}40$; $pH_{S_2} = 2{,}90$; $pH_{S_3} = 2{,}00$.*

Comment caractériser un couple acide / base ?

Chimie 7 : Constante d'acidité d'un couple acide / base

1. Comment définir et utiliser le produit ionique de l'eau ?

Exploitons l'*activité préparatoire A*, page 143.

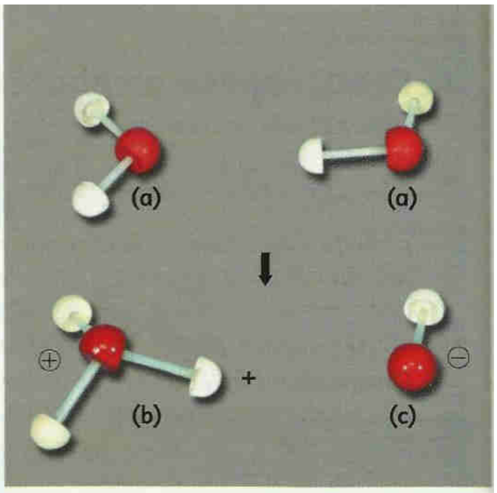
1.1 Autoprotolyse de l'eau

L'eau est un ampholyte et joue le rôle d'acide et de base. Il existe donc une réaction acido-basique entre l'acide, H_2O et la base, H_2O **[Doc. 1]**.

La réaction d'équation : $H_2O\ (\ell) + H_2O\ (\ell) = HO^-\ (aq) + H_3O^+\ (aq)$ est appelée autoprotolyse de l'eau. Elle fournit autant d'ions oxonium que d'ions hydroxyde.

À 25 °C, dans l'eau pure :

$$\mathbf{pH_{éq} = 7{,}0 \quad \text{et} \quad [H_3O^+]_{éq} = [HO^-]_{éq} = 1{,}0 \times 10^{-7}\ mol.L^{-1}}$$



Doc. 1 *Par transfert d'un proton H^+ entre deux molécules d'eau (a), il se forme : un ion oxonium H_3O^+ (b) et un ion hydroxyde HO^- (c).*

1.2 Taux d'avancement final de la réaction d'autoprotolyse

Établissons le tableau d'avancement relatif à cette réaction.

Équation		$2\ H_2O\ (\ell)$ =	$H_3O^+\ (aq)$ +	$HO^-\ (aq)$
État	**Avancement**	**$n\ (H_2O)$**	**$n\ (H_3O^+)$**	**$n\ (HO^-)$**
initial	0	n_i	0	0
à l'équilibre	$x_{éq}$	$n_i - 2x_{éq}$	$x_{éq}$	$x_{éq}$

L'avancement à l'équilibre, pour un volume V, vaut :

$$x_{éq} = n_{éq}(H_3O^+) = [H_3O^+]_{éq} . V = 10^{-pH_{éq}} . V$$

À 25 °C, $pH_{éq} = 7{,}0$. Pour un volume $V = 1{,}0$ L, $x_{éq} = 1{,}0 \times 10^{-7}$ mol

L'avancement maximal vaut : $x_{max} = \dfrac{n_i}{2}$

La quantité initiale d'eau n_i, dans un volume V, s'exprime grâce aux masses volumique μ_0 et molaire M de l'eau : $n_i = \dfrac{\mu_0 . V}{M}$

D'où : $x_{max} = \dfrac{n_i}{2} = \dfrac{\mu_0 . V}{2M}$

Pour $V = 1{,}0$ L, $\quad x_{max} = \dfrac{1{,}00 \times 10^3 \times 1{,}0}{2 \times 18{,}0} = 28$ mol

Le taux d'avancement final vaut alors :

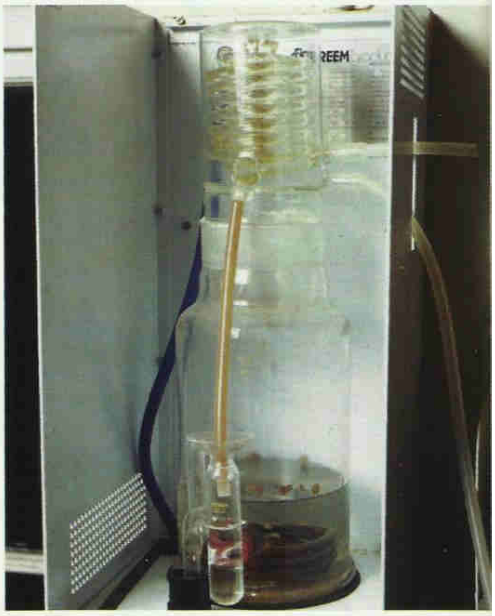
$$\tau = \frac{x_{éq}}{x_{max}} = \frac{1{,}0 \times 10^{-7}}{28} = 3{,}6 \times 10^{-9}$$

Ce taux d'avancement final est très faible.

Dans l'état final, la quantité d'eau $n_{éq}\ (H_2O) = n_i - 2\ x_{éq} \approx n_i$

L'eau pure contient essentiellement des molécules d'eau et très peu d'ions oxonium et hydroxyde.

La réaction d'autoprotolyse de l'eau est très limitée.



Doc. 2 *Cet appareil permet d'obtenir de l'eau distillée. Pour obtenir de l'eau pure, il faut réaliser plusieurs distillations successives et utiliser une verrerie adaptée.*

Doc. 3 *Toutes ces solutions aqueuses contiennent des ions oxonium et des ions hydroxyde.*

1.3 Produit ionique de l'eau

La réaction d'autoprotolyse de l'eau a lieu dans toute solution aqueuse. **Toute solution aqueuse contient donc, entre autres, des ions oxonium H_3O^+ et hydroxyde HO^-** [**Doc. 3**]. Leurs concentrations sont reliées par **le produit ionique de l'eau.**

Dans toute solution aqueuse, le produit ionique de l'eau est défini par : $$K_e = [H_3O^+]_{éq} \cdot [HO^-]_{éq}$$
avec $[H_3O^+]_{éq}$ et $[HO^-]_{éq}$ *exprimées en mol.L⁻¹.*

- **K_e est indépendant de la nature des espèces dissoutes dans la solution.**
- **K_e ne dépend que de la température : à 25 °C, $K_e = 1{,}0 \times 10^{-14}$**

Pour des raisons de commodité, on utilise souvent le pK_e défini par :

$$\mathbf{p}K_e = -\log K_e \quad \text{soit :} \quad K_e = 10^{-\mathrm{p}K_e} \; ; \quad \text{à 25 °C,} \quad \mathrm{p}K_e = 14{,}0$$

La valeur de K_e croît avec la température. Celle de pK_e varie en sens inverse et diminue lorsque la température augmente [**Doc. 4**].

Température (°C)	K_e	pK_e
0	$0{,}11 \times 10^{-14}$	15,0
25	$1{,}00 \times 10^{-14}$	14,0
50	$5{,}50 \times 10^{-14}$	13,3
100	$55{,}2 \times 10^{-14}$	12,3

Doc. 4 *Le produit ionique K_e de l'eau croît avec la température alors que le pK_e diminue.*

1.4 pH et concentrations en ions hydroxyde

Activité 1

Comment relier pH et [HO⁻] ?

On dispose de deux solutions aqueuses *A* et *B*. À 25 °C, la concentration en ions HO^- dans la solution *A* vaut : $[HO^-]_A = 5{,}5 \times 10^{-3}$ mol.L⁻¹ et le pH de la solution *B* vaut $pH_B = 8{,}4$.

En utilisant les propriétés de la fonction log [**Doc. 5**], *déterminer :*

1. le pH de la solution A ;

2. la concentration en ions HO⁻ dans la solution B.

- $\log 10^x = x$
- $\log (a \cdot b) = \log a + \log b$
- $\log a^n = n \cdot \log a$
- $\log 1 = 0$ et $\log 10 = 1$
- $\log \dfrac{a}{b} = \log a - \log b$

Doc. 5 *Quelques propriétés de la fonction logarithme décimal.*

› Exploitation

- Par définition[1], $pH = -\log [H_3O^+]$

$[H_3O^+]$ se déduit du produit ionique, $K_e = [H_3O^+] \cdot [HO^-]$

$$[H_3O^+] = \frac{K_e}{[HO^-]} \quad \text{soit : } pH = -\log [H_3O^+] = -\log \frac{K_e}{[HO^-]}$$

En utilisant le ***document 5***, on obtient :

$$pH = -(\log K_e - \log [HO^-])$$

soit : $$\mathbf{pH = p}K_e \mathbf{+ \log [HO^-]}$$

Pour la solution *A*, à 25 °C :

$$pH_A = 14{,}0 + \log (5{,}5 \times 10^{-3}) = 11{,}7$$

- La relation $pH = pK_e + \log [HO^-]$ équivaut à : $\log [HO^-] = pH - pK_e$

d'où : $$[HO^-] = 10^{(pH - pK_e)} \text{ mol.L}^{-1}$$

Pour la solution *B*, à 25 °C :

$$[HO^-]_B = 10^{(8{,}4-14{,}0)} = 10^{-5{,}6} = 2{,}5 \times 10^{-6} \text{ mol.L}^{-1}$$

[1] Les réactions acido-basiques étant très rapides, nous admettrons que l'état d'équilibre est toujours atteint en solution aqueuse.
Dans ce cas, l'indice « éq » ne sera plus indiqué par la suite.

Le pH se détermine à partir de la concentration en ions HO⁻, exprimée en mol.L⁻¹, par la relation :

$$pH = pK_e + \log [HO^-]$$

La concentration en ions hydroxyde [HO⁻] se déduit du pH par la relation :

$$[HO^-] = 10^{(pH - pK_e)} \text{ mol.L}^{-1}$$

1.5 Solutions neutre, acide, basique

• Par définition, dans une solution neutre : $[H_3O^+] = [HO^-]$
Le produit ionique s'écrit alors : $K_e = [H_3O^+]^2$
soit : $\log K_e = \log([H_3O^+]^2) = 2 . \log [H_3O^+]$
et $-\log [H_3O^+] = -\frac{1}{2} \log K_e$ soit : $pH = \frac{1}{2}\, pK_e$ **[Doc. 6]**.

• Par définition, dans une solution acide : $[H_3O^+] > [HO^-]$
soit, en multipliant les deux membres de l'inégalité par $[H_3O^+]$:
$[H_3O^+]^2 > K_e$ et $-\log([H_3O^+]^2) < -\log K_e$, d'où : $pH < \frac{1}{2} pK_e$ **[Doc. 6]**.

• Par définition, dans une solution basique : $[H_3O^+] < [HO^-]$
soit, par un calcul similaire : $pH > \frac{1}{2}\, pK_e$ **[Doc. 6]**.

Dans une solution neutre : $[H_3O^+] = [HO^-]$ soit : $pH = \frac{1}{2}\, pK_e$

Dans une solution acide : $[H_3O^+] > [HO^-]$ soit : $pH < \frac{1}{2}\, pK_e$

Dans une solution basique : $[H_3O^+] < [HO^-]$ soit : $pH > \frac{1}{2}\, pK_e$

Pour s'entraîner : Ex. 1 et 3

2. Comment définir la constante d'acidité d'un couple acide / base ?

2.1 Définition

L'équation de la réaction qui se produit lors de la mise en solution dans l'eau de l'acide noté *HA*, du couple[2] *HA / A⁻*, s'écrit :

$$HA\,(aq) + H_2O\,(\ell) = A^-\,(aq) + H_3O^+\,(aq)$$

La constante d'équilibre associée à l'équation de cette réaction est appelée *constante d'acidité* du couple *HA / A⁻* ; elle est notée K_A.

$$K_A = \frac{[A^-].[H_3O^+]}{[HA]}$$

De même, la constante d'acidité du couple BH^+/B est égale à la constante d'équilibre de la réaction, entre l'acide BH^+ et l'eau, d'équation :

$$BH^+\,(aq) + H_2O\,(\ell) = B\,(aq) + H_3O^+\,(aq)$$

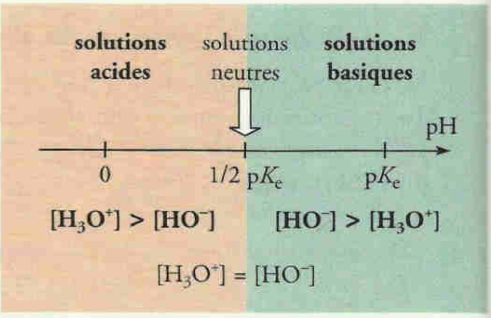
La constante d'acidité du couple BH^+/B a pour expression :

$$K_A = \frac{[B].[H_3O^+]}{[BH^+]}$$

La constante d'acidité ne dépend que de la température [Doc. 7].

On définit aussi le pK_A du couple HA / A^- (**Doc. 8** et page 2 des rabats) :

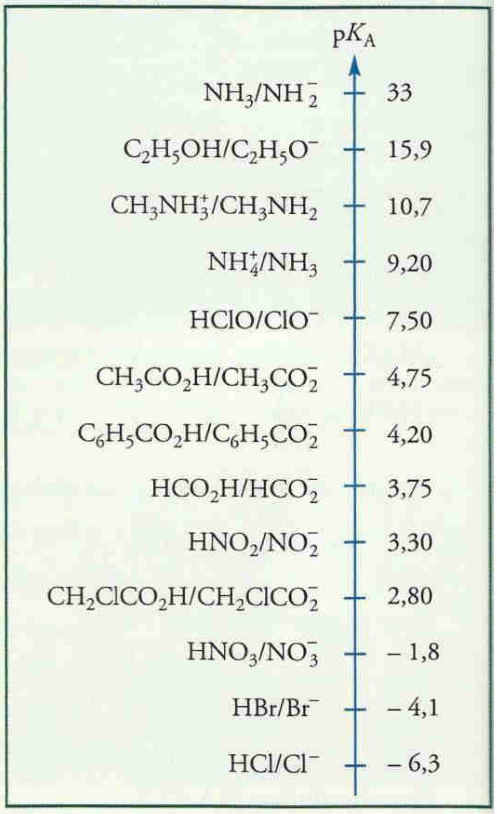
$$\mathbf{pK_A = -\log K_A \quad soit : \quad K_A = 10^{-pK_A}}$$


solutions acides
solutions neutres
solutions basiques
pH
0
1/2 pK_e
pK_e
$[H_3O^+] > [HO^-]$
$[HO^-] > [H_3O^+]$
$[H_3O^+] = [HO^-]$

Doc. 6 *Solutions neutres, acides, basiques. À 25 °C, le pH d'une solution neutre est égal à 7,0.*

Température (°C)	K_A
0	$8,0 \times 10^{-11}$
25	$6,3 \times 10^{-10}$
50	$3,1 \times 10^{-9}$

Doc. 7 *Variation avec la température de la constante d'acidité du couple NH_4^+ / NH_3.*


pK_A
NH_3/NH_2^- 33
$C_2H_5OH/C_2H_5O^-$ 15,9
$CH_3NH_3^+/CH_3NH_2$ 10,7
NH_4^+/NH_3 9,20
$HClO/ClO^-$ 7,50
$CH_3CO_2H/CH_3CO_2^-$ 4,75
$C_6H_5CO_2H/C_6H_5CO_2^-$ 4,20
HCO_2H/HCO_2^- 3,75
HNO_2/NO_2^- 3,30
$CH_2ClCO_2H/CH_2ClCO_2^-$ 2,80
HNO_3/NO_3^- – 1,8
HBr/Br^- – 4,1
HCl/Cl^- – 6,3

Doc. 8 *Quelques valeurs de pK_A à 25 °C.*

---

[2] Pour alléger l'écriture, les couples seront notés *HA / A⁻*, sans mention (aq) bien que toutes les espèces soient en solutions aqueuses.

2.2 Relation entre pH et pK_A

Pour tout couple acide / base, A/B, on peut écrire :

$$pK_A = -\log K_A = -\log \frac{[B].[H_3O^+]}{[A]}$$

En utilisant les propriétés de la fonction logarithme, on obtient :

$$pK_A = -\log [H_3O^+] - \log \frac{[B]}{[A]}$$

soit : $$-\log [H_3O^+]_{éq} = pK_A + \log \frac{[B]}{[A]}$$

En utilisant la définition du pH, il vient :

$$\mathbf{pH = pK_A + \log \frac{[B]}{[A]}}$$

La relation entre pH et pK_A s'écrit :

- ***pour le couple noté HA/A^-***

$$pH = pK_A + \log \frac{[A^-]}{[HA]}$$

- ***pour le couple noté BH^+/B***

$$pH = pK_A + \log \frac{[B]}{[BH^+]}$$

2.3 Constantes d'acidité des couples de l'eau

L'eau, espèce amphotère, intervient dans deux couples acide / base :

- **Pour le couple H_3O^+ / H_2O :**

La constante d'acidité, K_{A_1}, de ce couple est la constante d'équilibre associée à l'équation de la réaction entre l'acide H_3O^+ (aq) et l'eau :

$$H_3O^+ (aq) + H_2O (\ell) = H_2O (\ell) + H_3O^+ (aq)$$

Elle s'écrit : $K_{A_1} = \frac{[H_3O^+]}{[H_3O^+]}$ soit : $\mathbf{K_{A_1} = 1}$ **et** $\mathbf{pK_{A_1} = 0}$ [**Doc. 9**].

- **Pour le couple H_2O / HO^- :**

La constante d'acidité, K_{A_2}, de ce couple est la constante d'équilibre associée à l'équation de la réaction entre l'acide H_2O et l'eau :

$$H_2O (\ell) + H_2O (\ell) = HO^- (aq) + H_3O^+ (aq)$$

Son expression est : $K_{A_2} = [H_3O^+].[HO^-] = K_e$

soit, à 25 °C : $\mathbf{K_{A_2} = 1{,}0 \times 10^{-14}}$ **et** $\mathbf{pK_{A_2} = 14{,}0}$ [**Doc. 9**].

- **Couple H_3O^+/H_2O**

Quelle que soit la température :

$K_{A_1} = 1$ et $pK_{A_1} = 0$

- **Couple H_2O / HO^-**

$K_{A_2} = K_e$

À 25 °C

$K_{A_2} = 1{,}0 \times 10^{-14}$ et $pK_{A_2} = 14{,}0$

Doc. 9 *Constantes d'acidité et pK_A des couples de l'eau.*

2.4 Constante d'équilibre associée à une réaction acido-basique

Considérons la réaction acido-basique entre l'acide benzoïque, $C_6H_5CO_2H$, en solution et l'ion nitrite, NO_2^-, en solution, selon l'équation :

$$C_6H_5CO_2H (aq) + NO_2^- (aq) = C_6H_5CO_2^- (aq) + HNO_2 (aq)$$

La constante d'équilibre K associée à l'équation de la réaction s'écrit :

$$K = \frac{[C_6H_5CO_2^-].[HNO_2]}{[C_6H_5CO_2H].[NO_2^-]}$$

En multipliant numérateur et dénominateur par $[H_3O^+]$, on obtient :

$$K = \frac{[C_6H_5CO_2^-].[H_3O^+]}{[C_6H_5CO_2H]} . \frac{[HNO_2]}{[NO_2^-].[H_3O^+]}$$

En reconnaissant dans cette expression les constantes d'acidité K_{A_1} et K_{A_2} des couples $C_6H_5CO_2H$ / $C_6H_5CO_2^-$ et HNO_2 / NO_2^-, il est possible d'écrire :

$$K = \frac{K_{A_1}}{K_{A_2}} = \frac{10^{-pK_{A_1}}}{10^{-pK_{A_2}}} = 10^{(pK_{A_2}-pK_{A_1})}$$

En utilisant les valeurs indiquées au **document 8**, on peut déterminer la valeur de K **[Doc. 10]** : $K = 10^{(3,3-4,2)} = 10^{-0,9} = 0,13$

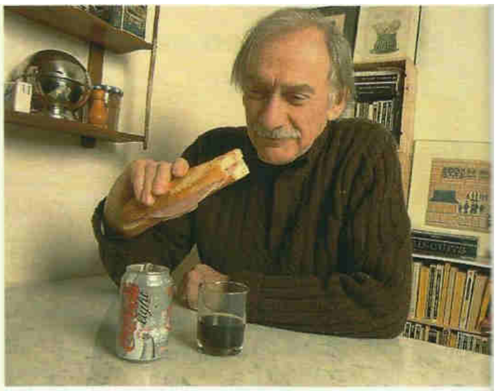
La constante d'équilibre K associée à l'équation de la réaction :

acide 1 + base 2 = base 1 + acide 2

s'écrit : $$K = \frac{[\text{base 1}].[\text{acide 2}]}{[\text{acide 1}].[\text{base 2}]}$$

Elle vaut : $$K = \frac{K_{A_1}}{K_{A_2}} = 10^{(pK_{A_2}-pK_{A_1})}$$

Pour s'entraîner : Ex. 4 et 6



Doc. 10 *Cette personne sait-elle que les ions nitrite, conservateur dans le jambon, et l'acide benzoïque, conservateur dans la boisson, réagissent suivant une réaction de constante d'équilibre K = 0,13 ?*

3. Comment comparer le comportement d'acides ou de bases en solution ?

3.1 Comparaison de solutions d'acides

Par définition, à concentration apportée égale, un acide est d'autant plus fort que le taux d'avancement final τ de la réaction entre l'acide et l'eau est grand.

Exploitons l'*activité préparatoire B, p. 143.*

- La réaction qui a lieu lors de la mise en solution d'un acide, noté HA, a pour équation : $HA\text{ (aq)} + H_2O\ (\ell) = A^-\text{ (aq)} + H_3O^+\text{ (aq)}$

L'eau, solvant, est le réactif en excès. L'acide HA est le réactif limitant.

L'avancement maximal x_{max} est donc égal à la quantité initiale d'acide.

Soit, en notant V, le volume de la solution et C, la concentration apportée :

$$x_{max} = C.V$$

Dans l'état d'équilibre, $x_{éq} = n_{éq}(H_3O^+) = [H_3O^+].V = 10^{-pH}.V$

On en déduit le taux d'avancement final τ de cette réaction :

$$\tau = \frac{x_{éq}}{x_{max}} = \frac{10^{-pH}.V}{C.V} = \frac{10^{-pH}}{C}$$

- Cette expression montre que τ est d'autant plus élevé que le pH est faible.

- Chacun des couples acide / base est caractérisé par sa constante d'acidité K_A, ou son pK_A. Les valeurs figurant dans le **document 11** montrent que τ est d'autant plus élevé que K_A est grand. On en déduit :

Pour une même concentration apportée d'acide, un acide est d'autant plus fort :
– que le pH de la solution est faible ;
– que la constante d'acidité K_A du couple mis en jeu est grande et donc que le pK_A est faible.

Acide	éthanoïque	méthanoïque	chlorhydrique
pH	3,40	2,90	2,00
τ	0,040	0,13	1,0
K_A	$1,8 \times 10^{-5}$	$1,8 \times 10^{-4}$	$2,6 \times 10^{6}$
pK_A	4,75	3,75	– 6,3
	→ force croissante de l'acide		

Doc. 11 *Évolution du comportement d'acides en solution aqueuse pour une même concentration apportée $C = 1,0 \times 10^{-2}$ mol . L^{-1}.*

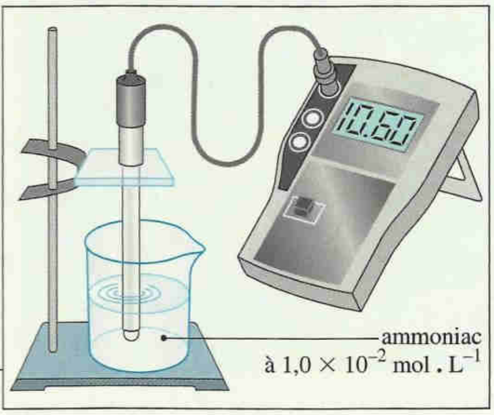
Remarque : La réaction avec l'eau de certains acides comme l'acide chlorhydrique HCl ou l'acide nitrique HNO_3, est quasi totale : le taux d'avancement final de leur réaction avec l'eau est très voisin de 1.

Leurs solutions aqueuses sont donc notées respectivement :

$$H_3O^+ (aq) + Cl^- (aq) \quad \text{et} \quad H_3O^+ (aq) + NO_3^- (aq)$$

3.2 Étude de solutions de bases

Par définition, à concentration apportée égale, une base est d'autant plus forte que le taux d'avancement final τ de la réaction entre la base et l'eau est grand.



Doc. 12 *Mesures du pH des solutions* $pH_{S_1} = 10,6$; $pH_{S_2} = 11,4$.

Activité 2

Comment comparer le comportement des bases en solution ?

On mesure, à 25 °C, le pH de deux solutions aqueuses, S_1 d'ammoniac NH_3 et S_2 de méthylamine CH_3NH_2 de même concentration apportée :

$$C = 1,0 \times 10^{-2}\ \text{mol.L}^{-1}$$ [**Doc. 12**].

1. Écrire l'équation de la réaction qui a lieu entre une base B et l'eau. Donner l'expression du taux d'avancement final de cette réaction en fonction du pH et de la concentration apportée C.

2. À l'aide du **document 14**, *mettre en relation la force de la base, le pH de la solution, la constante d'acidité et le pK_A du couple étudié.*

> Exploitation

- La réaction qui a lieu lors de la mise en solution d'une base notée *B* a pour équation : $B (aq) + H_2O (\ell) = BH^+ (aq) + HO^- (aq)$

L'eau, solvant, est le réactif en excès. La base *B* est le réactif limitant.

L'avancement maximal x_{max} est donc égal à la quantité initiale de base.

Soit, en notant *V* le volume de la solution : $x_{max} = C.V$

Dans l'état d'équilibre, $x_{éq} = n_{éq}(HO^-) = [HO^-].V = 10^{(pH-pK_e)}.V$

On en déduit le taux d'avancement final τ de cette réaction :

$$\tau = \frac{x_{éq}}{x_{max}} = \frac{10^{(pH-pK_e)}.V}{C.V} = \frac{10^{(pH-pK_e)}}{C}$$

- Cette expression montre que τ est d'autant plus élevé que le pH est grand.

Par ailleurs, les valeurs figurant dans le **document 14** montrent que τ est d'autant plus élevé que K_A est faible. On en déduit :

Pour une même concentration apportée de base, une base est d'autant plus forte :
– que le pH de la solution est grand ;
– que la constante d'acidité K_A du couple mis en jeu est faible et donc que le pK_A est grand.

Remarque : La réaction avec l'eau de certaines bases comme l'ion éthanolate $C_2H_5O^-$ ou l'ion amidure NH_2^- est quasi totale : le taux d'avancement final de leur réaction avec l'eau est très voisin de 1.

> Pour s'entraîner : Ex. 7 et 10

Doc. 13 *La chair des poissons contient de l'ammoniac et des amines.*

Base	ammoniac	méthylamine
pH	10,6	11,4
τ	0,040	0,25
K_A	$6,3 \times 10^{-10}$	$2,0 \times 10^{-11}$
pK_A	9,2	10,7

→ force croissante de la base

Doc. 14 *Évolution du comportement de bases en solution aqueuse, pour une même concentration apportée $C = 1,0 \times 10^{-2}$ mol . L^{-1}.*

4. Comment déterminer l'espèce prédominante d'un couple acide / base ?

4.1 Cas général

La relation $\mathrm{pH} = \mathrm{p}K_A + \log \frac{[B]}{[A]}$, caractéristique d'un couple acide / base *A* / *B*, conduit à distinguer les trois cas suivants :

- **Le pH de la solution est égal au pK_A du couple considéré**

Si $\mathrm{pH} = \mathrm{p}K_A$, alors : $\log \frac{[B]}{[A]} = 0$ d'où : $\frac{[B]}{[A]} = 1$ et $[B] = [A]$

Pour pH = pK_A, l'acide et la base conjugués ont la même concentration.

- **Le pH de la solution est supérieur au pK_A du couple considéré**

Si $\mathrm{pH} > \mathrm{p}K_A$, alors : $\log \frac{[B]}{[A]} > 0$ d'où : $\frac{[B]}{[A]} > 1$ et $[B] > [A]$

On dit alors que la base *B* prédomine ; c'est l'espèce prédominante du couple considéré.

Le domaine de pH défini par pH > pK_A est le domaine de prédominance de la base *B*.

- **Le pH de la solution est inférieur au pK_A du couple considéré**

Si $\mathrm{pH} < \mathrm{p}K_A$, alors : $\log \frac{[B]}{[A]} < 0$ d'où : $\frac{[B]}{[A]} < 1$ et $[B] < [A]$

L'acide *A* prédomine ; c'est l'espèce prédominante du couple considéré.

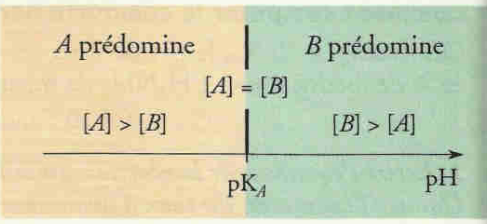
Le domaine de pH défini par pH < pK_A est le domaine de prédominance de l'acide *A*.

Les **diagrammes de prédominance** présentés aux ***documents* 15** et **16** résument et illustrent ces résultats.

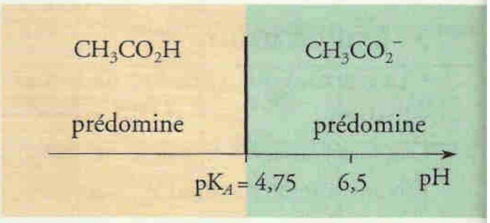
À l'aide de logiciels adaptés, il est possible de déterminer les concentrations des espèces acide / base conjuguées en solution.

Le diagramme **[*Doc. 17*]**, appelé **diagramme de distribution**, présente, en fonction du pH, les pourcentages d'acide éthanoïque (courbe rouge), et de sa base conjuguée, l'ion éthanoate (courbe verte) en fonction du pH de la solution. À l'intersection des deux graphes, les pourcentages des espèces CH_3CO_2H et $CH_3CO_2^-$ sont égaux et on lit :

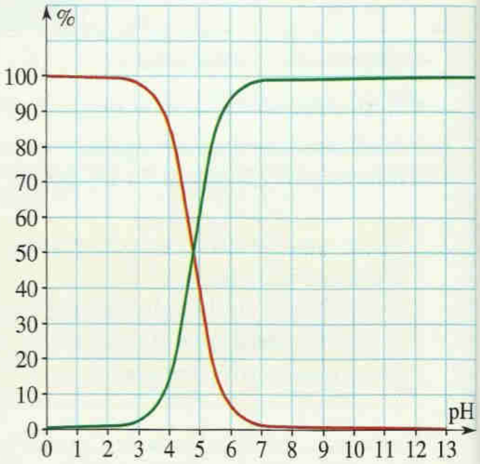
$$\mathrm{pH} = \mathrm{p}K_A = 4{,}8$$



Doc. 15 *Domaine de prédominance en fonction du pH.*



Doc. 16 *À pH = 6,5 l'ion éthanoate $CH_3CO_2^-$ prédomine.*



Doc. 17 *Diagramme de distribution des espèces acide et base conjuguée du couple :*

CH_3CO_2H / $CH_3CO_2^-$

4.2 Applications aux indicateurs colorés acido-basiques

- **Définition**

Les indicateurs colorés acido-basiques sont constitués par des couples acide / base dont les espèces conjuguées ont des teintes différentes.

Les couleurs des principaux indicateurs colorés sont rappelées à la page 3 des rabats de couverture.

- **Zone de virage, teinte sensible**

Un indicateur coloré, constitué par le couple acide / base, HInd / Ind$^-$, est caractérisé par sa constante d'acidité K_{A_i} correspondant à l'équation :

$$\text{HInd (aq)} + \text{H}_2\text{O } (\ell) = \text{Ind}^- \text{(aq)} + \text{H}_3\text{O}^+ \text{(aq)}$$

Pour le couple HInd / Ind$^-$, comme pour tout couple acide / base, on peut écrire :

$$\text{pH} = \text{p}K_{A_i} + \log \frac{[\text{Ind}^-]}{[\text{HInd}]}$$

La teinte de l'indicateur dépend de l'espèce qui prédomine et donc du pH de la solution.

On admet que l'indicateur prend sa « teinte acide », c'est-à-dire celle de HInd, si le rapport $\frac{[\text{HInd}]}{[\text{Ind}^-]}$ est supérieur à 10 :

$$\frac{[\text{Ind}^-]}{[\text{HInd}]} < \frac{1}{10} \quad \text{d'où : } \log \frac{[\text{Ind}^-]}{[\text{HInd}]} < -1 \quad \text{et} \quad \text{pH} < \text{p}K_{A_i} - 1$$

Pour pH < pK_{A_i} – 1, l'indicateur a sa teinte acide.

On admet de même que l'indicateur prend sa « teinte basique », c'est-à-dire celle de Ind$^-$, si le rapport $\frac{[\text{Ind}^-]}{[\text{HInd}]}$ est supérieur à 10 :

$$\log \frac{[\text{Ind}^-]}{[\text{HInd}]} > 1 \quad \text{et} \quad \text{pH} > \text{p}K_{A_i} + 1$$

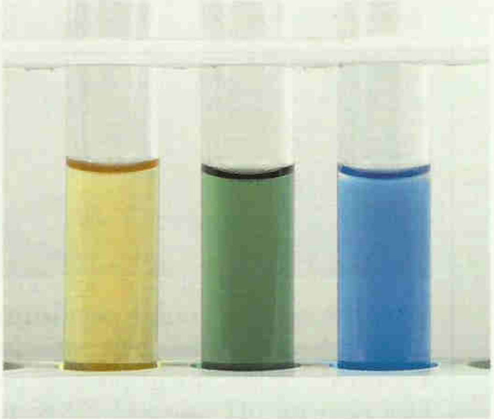
Pour pH > pK_{A_i} + 1, l'indicateur a sa teinte basique.

Dans la zone de pH comprise entre pK_{A_i} – 1 et pK_{A_i} + 1, l'indicateur présente sa **teinte sensible**, résultat de la superposition de ses teintes acide et basique **[Doc. 19]** ; cette zone est appelée zone de virage de l'indicateur **[Doc. 20]**.

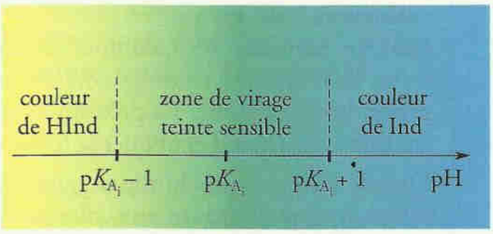
Une détermination du pK_{A_i} d'un indicateur coloré est proposée en *travaux pratiques*, page 153.

Pour s'entraîner : Ex. 11 et 13

Doc. 18 *Le jus de framboise, rouge en milieu acide et vert en milieu basique, peut être utilisé comme indicateur coloré.*
Ce changement de teinte est dû à la présence de cyanidine.



Doc. 19 *Teinte acide, teinte sensible et teinte basique du **bleu** de **bromo**thymol (BBT).*



Doc. 20 *La couleur d'un indicateur coloré dépend de la nature de sa forme prédominante et donc du pH.*

Exercices du chapitre Chimie 7 : Constante d'acidité d'un couple acide / base

Sauf indication contraire, la température des solutions est de 25 °C. À cette température, $pK_e = 14{,}0$.

Applications directes

Définir et utiliser le produit ionique de l'eau

(§ 1 du cours)

1. Relier pH et concentrations

Compléter le tableau suivant.

$[H_3O^+]$ (mol . L^{-1})	$[HO^-]$ (mol . L^{-1})	pH
		11,2
$6{,}1 \times 10^{-3}$		
	$3{,}0 \times 10^{-4}$	

2. Relier pH et $[HO^-]$

1. Les pH de quatre solutions *A*, *B*, *C* et *D* valent respectivement :

$pH_A = 3{,}0$; $pH_B = 8{,}0$; $pH_C = 3{,}4$; $pH_D = 7{,}6$

À 25 °C, attribuer à chaque solution sa concentration en ions hydroxyde, exprimée en mol . L^{-1}, parmi les valeurs suivantes :

$2{,}5 \times 10^{-11}$; $1{,}0 \times 10^{-11}$; $1{,}0 \times 10^{-6}$; $4{,}0 \times 10^{-7}$

2. Les concentrations en ions hydroxyde dans des solutions *E*, *F*, *G*, exprimées en mol . L^{-1}, valent respectivement :

$1{,}0 \times 10^{-2}$; $5{,}0 \times 10^{-2}$; $5{,}0 \times 10^{-3}$

À 25 °C, attribuer, à chaque solution, son pH parmi les valeurs suivantes : 11,7 ; 12,0 ; 12,7.

3. Utiliser la variation de pK_e avec la température

1. Quel est le pH de l'eau pure à 8 °C ?

2. À 60 °C, une solution de pH = 6,8 est-elle acide ou basique ?

Données : à 8 °C , $pK_e = 14{,}6$ et à 60 °C, $pK_e = 13{,}0$.

Définir et utiliser la constante d'acidité d'un couple acide / base

(§ 2 du cours)

4. Relier pH et constante d'acidité

Une solution d'acide propanoïque de concentration molaire apportée $C = 1{,}00 \times 10^{-2}$ mol . L^{-1} a un pH = 3,45 à 25 °C.

1. Rappeler la définition de la constante d'acidité K_A associée au couple acide propanoïque / ion propanoate, $C_2H_5CO_2H$ / $C_2H_5CO_2^-$.

2. Déterminer les concentrations molaires effectives des ions oxonium, des ions propanoate et de l'acide propanoïque dans cette solution.

3. En déduire les valeurs, à 25 °C, de la constante d'acidité K_A et du pK_A du couple étudié.

5. Utiliser le taux d'avancement final

On considère une solution aqueuse d'acide lactique, $CH_3CHOHCO_2H$, de concentration molaire apportée $C = 5{,}0 \times 10^{-3}$ mol . L^{-1}.

Le taux d'avancement final de la réaction de cet acide avec l'eau vaut : $\tau = 0{,}147$.

1. Écrire l'équation de la réaction qui se produit lors de la mise en solution dans l'eau.

2. Calculer les concentrations molaires dans la solution de l'ion oxonium, de l'ion lactate, de l'acide lactique.

3. En déduire les valeurs de la constante d'acidité et du pK_A du couple acide lactique / ion lactate.

6. Déterminer une constante d'équilibre

(voir les difficultés du chapitre)

1. Écrire l'équation de la réaction entre l'ammoniac NH_3 (aq) et une solution d'acide chlorhydrique H_3O^+ (aq) + Cl^- (aq).

2. Déterminer la valeur, à 25 °C, de la constante d'équilibre associée à l'équation de la réaction précédente.

Données à 25 °C : $pK_A(H_3O^+ / H_2O) = pK_{A_1} = 0$;
$pK_A(NH_4^+ / NH_3) = pK_{A_2} = 9{,}2$.

Comparer le comportement de solutions d'acides et de bases

(§ 3 du cours)

7. Classer des acides

On considère les acides suivants de formules :

HCl ; NH_4^+ ; CH_3CO_2H ; HSO_3^- ; C_6H_5OH

1. Chercher à la page 2 des rabats leur nom et celui de leur base conjuguée.

2. Rechercher les pK_A, à 25 °C, des couples auxquels ils appartiennent.

3. Pour une même concentration apportée *C*, classer par ordre croissant le taux d'avancement final de leur réaction avec l'eau.

4. Décrire un protocole opératoire permettant de vérifier expérimentalement ce classement.

8. Attribuer un pH à des solutions d'acides

On considère trois solutions aqueuses (1), (2) et (3), de même concentration apportée, d'acide benzoïque $C_6H_5CO_2H$ (aq), d'acide nitreux HNO_2 (aq) et de chlorure d'ammonium NH_4^+ (aq) + Cl^- (aq).

1. Écrire les équations des réactions des acides avec l'eau.

2. Attribuer à chaque solution, à 25 °C, son pH parmi les valeurs suivantes : $pH_A = 5{,}8$; $pH_B = 2{,}9$; $pH_C = 3{,}3$.

Données à 25 °C :

pK_A ($C_6H_5CO_2H$ / $C_6H_5CO_2^-$) = $pK_{A_1} = 4{,}2$;
pK_A (HNO_2 / NO_2^-) = $pK_{A_2} = 3{,}3$;
pK_A (NH_4^+/NH_3) = $pK_{A_3} = 9{,}2$.

9. Comparer le comportement d'acides en solution

(voir exploiter un énoncé)

On considère trois solutions aqueuses (1), (2), (3), de même concentration apportée *C*, obtenues en dissolvant respectivement de l'acide chlorhydrique, de l'acide borique, H_3BO_3, et de l'acide méthanoïque. Les mesures des pH des solutions donnent :

$pH_1 = 2{,}3$; $pH_2 = 5{,}7$; $pH_3 = 3{,}1$

1. Écrire les équations des réactions avec l'eau des espèces chimiques considérées.

2. Classer ces acides par force croissante.

3. Parmi les valeurs suivantes, attribuer, à chaque réaction son taux d'avancement final puis le pK_A du couple acide / base mis en jeu.

τ : $4{,}0 \times 10^{-4}$; 0,16 ; 1,0
pK_A : $-6{,}3$; 3,75 ; 9,2

10. Comparer le comportement de bases en solution

(voir exploiter un énoncé)

On considère trois solutions aqueuses (1), (2), (3), de même concentration apportée $C = 3{,}0 \times 10^{-3}$ mol . L^{-1}, de méthylamine, CH_3NH_2 (aq), d'ammoniac NH_3 (aq) et de méthanoate de sodium, HCO_2^-(aq) + Na^+ (aq).

1. Écrire les équations des réactions des bases avec l'eau.

2. Classer ces bases par force croissante.

3. Attribuer à chaque réaction son taux d'avancement final puis à chaque solution son pH.

τ : $1{,}6 \times 10^{-4}$; $6{,}7 \times 10^{-2}$; 0,33
pH : 10,3 ; 7,7 ; 11,0

Données à 25 °C :

pK_A ($CH_3NH_3^+/CH_3NH_2$) = $pK_{A_1} = 10{,}7$
pK_A (NH_4^+/NH_3) = $pK_{A_2} = 9{,}2$
pK_A (HCO_2H / HCO_2^-) = $pK_{A_3} = 3{,}8$

Déterminer l'espèce prédominante

(§ 4 du cours)

11. Rechercher l'espèce prédominante

Le lait contient, entre autres, de l'acide lactique $CH_3-CHOH-CO_2H$ noté *HA* et des ions lactate $CH_3-CHOH-CO_2^-$ notés A^-. Un lait a un pH de 6,5.

Exercices du chapitre Chimie 7 : Constante d'acidité d'un couple acide / base

1. Tracer le diagramme de prédominance relatif au couple acide lactique / ion lactate.

2. Déterminer parmi ces deux espèces, l'espèce prédominante dans ce lait.

3. Calculer le quotient des concentrations en acide lactique et ion lactate. Le résultat obtenu est-il en accord avec la réponse à la question **2** ?

Donnée à 25 °C : constante d'acidité du couple considéré $K_A = 1{,}3 \times 10^{-4}$.

12. Utiliser les domaines de prédominance

Une solution aqueuse contient, *entre autres*, les espèces chimiques suivantes : ion ammonium, acide acétique, ion fluorure et acide nitreux.

1. Rechercher la formule de ces quatre espèces page 2 des rabats.

2. Donner le nom et la formule des autres espèces que cette solution contient nécessairement. Former les couples acide / base correspondants et rechercher sur la page 2 de rabat les valeurs de leur pK_A.

3. Placer sur un axe gradué en pH, les valeurs des pK_A, puis les domaines de prédominance des espèces acides et basiques correspondantes.

4. Existe-t-il un domaine de pH pour lequel les quatre espèces citées initialement sont les espèces prédominantes de leur couple ? Si oui, quelles en sont les bornes ?

5. Le pH de la solution est égal à 4,2. Donner, pour chaque couple, l'espèce prédominante.

13. Déterminer la teinte d'un indicateur coloré

On considère les indicateurs colorés acido-basiques suivants : l'hélianthine, le vert de bromocrésol, le bleu de bromothymol.

1. Sur un axe gradué en pH, placer les zones de virage de ces indicateurs colorés en utilisant les renseignements figurant sur la page 3 des rabats.

2. Quelle teinte prend chacun de ces indicateurs dans les solutions aqueuses *A*, *B*, *C* et *D* à 25 °C telles que :

$$pH_A = 5{,}7 \; ; \; pH_B = 3{,}6 \; ;$$
$$[H_3O^+]_C = 2{,}5 \times 10^{-5} \text{ mol.L}^{-1} \; ;$$
$$[HO^-]_D = 1{,}3 \times 10^{-6} \text{ mol.L}^{-1} \; ?$$

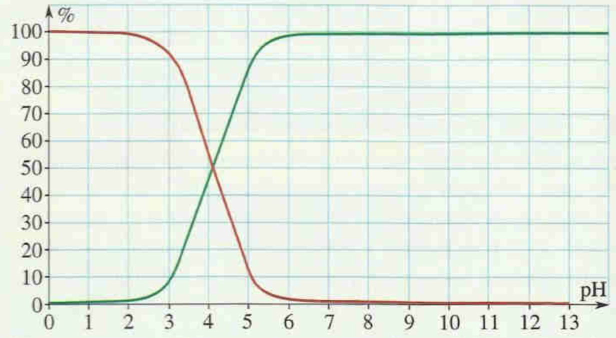
Présenter les résultats dans un tableau.

14. Utiliser un diagramme de distribution

(voir les difficultés du chapitre)

On considère une solution aqueuse de bleu de bromophénol, indicateur coloré acido-basique de concentration molaire apportée $C = 20$ mmol.L^{-1}. La teinte de la forme acide HInd est jaune, celle de la forme basique Ind$^-$ est bleue violacée.

Une étude expérimentale a permis de tracer le diagramme de distribution des formes acide et basique en fonction du pH.



1. Identifier le graphe correspondant à la forme acide, puis à la forme basique.

2. Déterminer le pK_A du couple acide/base constituant cet indicateur coloré.

3. Quelle est la teinte de l'indicateur coloré dans une solution dont le pH vaut 2, puis dans une solution dont le pH vaut 10 ?

4. Déterminer les concentrations molaires en acide et base conjugués lorsque le pH est égal à 3,5.

Utilisation des acquis

16. pH du sang*

L'un des couples régulateurs du pH du sang est le couple ion dihydrogénophosphate $H_2PO_4^-$ / ion hydrogénophosphate HPO_4^{2-}, de $pK_A = 6{,}82$ à 37 °C. Le pH du sang reste très voisin de 7,4.

1. Calculer le rapport $[H_2PO_4^-] / [HPO_4^{2-}]$ dans le sang.

2. Dans le sang considéré, $[HPO_4^{2-}] = 0{,}275$ mol.L^{-1}. En déduire $[H_2PO_4^-]$.

3. Une réaction produit 0,035 mol d'acide lactique, $C_3H_6O_3$, par litre de sang. Écrire l'équation de la réaction qui se produit entre l'acide lactique et l'ion HPO_4^{2-}.

4. En supposant cette réaction totale, déterminer les concentrations de $H_2PO_4^-$ et HPO_4^{2-}, puis vérifier que le pH du sang devient égal à 7,2.

19. Réactions en solutions aqueuses*

I. Produit ionique de l'eau

1. Qu'appelle-t-on produit ionique de l'eau ?

2. Déterminer sa valeur à partir des données.

II. Réaction de l'acide éthanoïque avec l'eau

On introduit de l'acide éthanoïque pur dans de l'eau. On obtient une solution aqueuse S_1 de volume $V_1 = 10{,}0$ mL, de concentration apportée en acide éthanoïque $C_1 = 2{,}0 \times 10^{-2}$ mol.L^{-1}. La mesure du pH de la solution S_1 donne 3,2.

1. Écrire l'équation de la réaction de l'acide éthanoïque avec l'eau. On note (1) cette équation.

2. Tracer le diagramme de prédominance du couple acide éthanoïque / ion éthanoate. En déduire l'espèce prédominante dans la solution S_1.

3. Avancement de la réaction de l'acide éthanoïque avec l'eau

a. Déterminer l'avancement final x_{1f} de la réaction de l'acide éthanoïque avec l'eau (on pourra s'aider d'un tableau d'avancement).

b. Comparer x_{1f} et l'avancement maximal x_{1max}

c. En déduire le taux d'avancement final τ_1 de cette réaction.

d. Le résultat est-il cohérent avec celui de la question **2** ? Justifier.

III. Réaction de l'ammoniac avec l'eau

Soit une solution préparée par dissolution dans l'eau d'ammoniac gazeux. On obtient une solution aqueuse S_2 de volume $V_2 = 10{,}0$ mL, de concentration apportée en ammoniac $C_2 = 1{,}0 \times 10^{-2}$ mol.L^{-1}. La mesure du pH de la solution S_2 donne 10,6.

1. Écrire l'équation de la réaction de l'ammoniac NH_3 (aq) avec l'eau. On note (2) cette équation.

2. Tracer le diagramme de prédominance du couple ion ammonium / ammoniac. En déduire l'espèce prédominante dans S_2.

3. Déterminer le taux d'avancement final τ_2 de cette réaction (on pourra s'aider d'un tableau d'avancement). Le résultat est-il cohérent avec celui de la question **2** ? Justifier.

IV. Évolution d'un mélange d'acide éthanoïque et d'ammoniac dans l'eau

On réalise une solution *S* de volume $V = 20$ mL en introduisant dans l'eau $2{,}0 \times 10^{-4}$ mol d'acide éthanoïque et $1{,}0 \times 10^{-4}$ mol d'ammoniac. On modélise la transformation qui a lieu par la réaction d'équation :

$$CH_3CO_2H\,(aq) + NH_3\,(aq) = CH_3CO_2^-\,(aq) + NH_4^+\,(aq)$$

1. Déterminer la valeur de la constante d'équilibre associée à l'équation de cette réaction.

2. Exprimer cette constante d'équilibre en fonction de l'avancement final x_{3f}.

3. Montrer que x_{3f} est solution d'une équation du second degré. Résoudre cette équation et déterminer la valeur de x_{3f}. SOS

4. Comparer x_{3f} à la valeur de l'avancement maximal x_{3max}. La transformation du système peut-elle être considérée comme totale ?

5. À l'aide du bilan de matière dans l'état final, citer, pour chacun des couples CH_3CO_2H / $CH_3CO_2^-$ et NH_4^+/NH_3 les espèces prédominantes dans la solution *S*.

6. Expliquer pourquoi la valeur du pH de la solution *S* est égale à 4,7.

Données : les mesures sont effectuées à 25 °C :

$pK_A\,(CH_3CO_2H / CH_3CO_2^-) = pK_{A_1} = 4{,}7$; $pK_A\,(H_3O^+/H_2O) = pK_{A_3} = 0$;
$pK_A\,(NH_4^+ / NH_3) = pK_{A_2} = 9{,}2$; $pK_A\,(H_2O/HO^-) = pK_{A_4} = 14{,}0$.

Chimie 8 : Titrages acido-basiques

Activités préparatoires

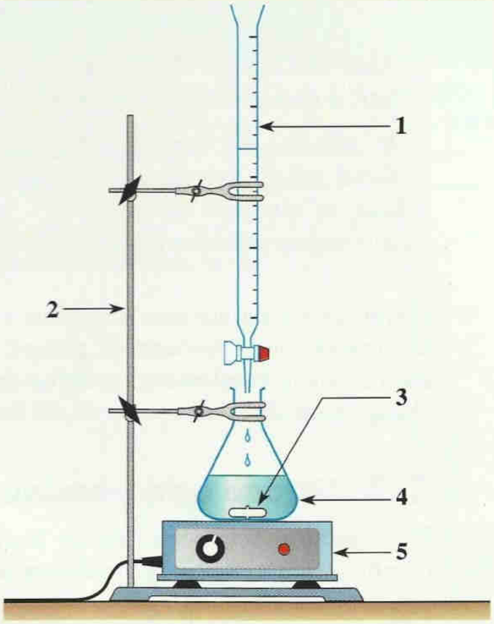
A. Une réaction de titrage acido-basique

Afin de déterminer la concentration apportée C_A d'acide éthanoïque CH_3CO_2H dans une solution, on réalise un titrage en présence d'un indicateur de fin de titrage. Un volume $V_A = 20{,}0$ mL de solution d'acide éthanoïque est placé dans un erlenmeyer.
On verse progressivement une solution de soude, $Na^+ (aq) + HO^- (aq)$, de concentration $C_B = 20{,}0$ mmol . L^{-1} contenue dans une burette graduée **[Doc. 1]**.

1. *Légender le dispositif expérimental* **[Doc. 1]**.
2. *Écrire l'équation de la réaction de titrage. Pourquoi ce titrage est-il qualifié de titrage acido-basique ?*
3. *Définir l'équivalence d'un titrage.*
4. *Calculer, à 25 °C, la constante d'équilibre associée à l'équation de la réaction de titrage.*

Données à 25 °C :
$pK_A (CH_3CO_2H / CH_3CO_2^-) = pK_{A_1} = 4{,}75$;
$pK_A (H_2O / HO^-) = pK_{A_2} = pK_e = 14{,}0$.

Voir § 1 du cours, p. 166



Doc. 1 *Dispositif expérimental.*

B. Comment repérer, par suivi pH-métrique, l'équivalence d'un titrage acido-basique ?

Dans un volume $V_A = 20{,}0$ mL de solution d'acide éthanoïque de concentration apportée $C_A = 12{,}4$ mmol . L^{-1} placée dans un bécher, on ajoute progressivement un volume V_B d'une solution de soude de concentration $C_B = 20{,}0$ mmol . L^{-1} contenue dans une burette graduée.
À l'aide d'un pH-mètre, on mesure le pH de la solution contenue dans le bécher après chaque ajout.
Les résultats obtenus sont rassemblés dans le tableau ci-contre.

V_B(mL)	0	1,0	2,0	4,0	6,0	8,0	9,0
pH	3,34	3,78	4,06	4,44	4,73	5,02	5,18
V_B(mL)	10,0	11,0	11,5	12,0	12,2	12,4	12,6
pH	5,38	5,65	5,86	6,23	6,54	8,32	10,10
V_B(mL)	13,0	13,5	14,0	15,0	16,0	18,0	20,0
pH	10,57	10,82	10,98	11,18	11,30	11,47	11,59

1. *Tracer le graphe pH = f(V_B) et le commenter.*
2. *Calculer le volume V_{BE} de soude nécessaire pour atteindre l'équivalence.*
3. *Repérer V_{BE} sur le graphe, ainsi que pH correspondant, noté pH_E. Que constate-t-on ?*

Voir § 2 du cours, p. 167

Comment repérer et utiliser l'équivalence d'un titrage acido-basique ?

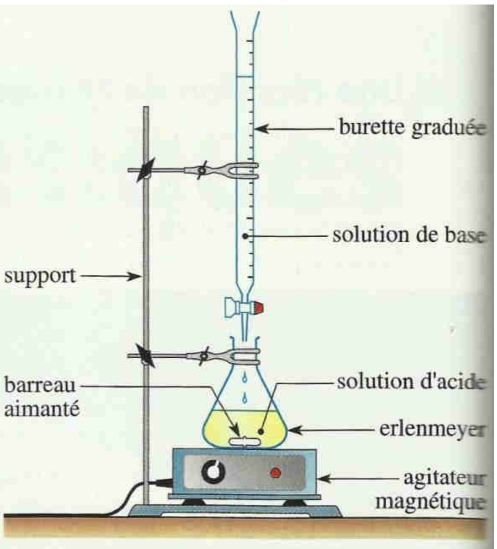
Chimie 8 : Titrages acido-basiques

1. Qu'est-ce qu'un titrage acido-basique ?

Doser une espèce chimique en solution, c'est déterminer sa concentration molaire apportée dans la solution.

On effectue un titrage, lorsqu'on fait réagir cette espèce, appelée réactif titré*, avec une autre espèce appelée réactif titrant*, introduite en quantité connue.
La réaction mise en jeu est dite *réaction de titrage*.

L'équivalence est atteinte lorsqu'on a réalisé un mélange stœchiométrique des réactifs de la réaction de titrage. Celle-ci doit être totale afin que les réactifs soient **totalement** consommés. L'équivalence correspond alors à un changement de la nature du réactif limitant.



Doc. 1 *Dispositif de titrage.*

1.1 Titrage acido-basique

Une réaction acido-basique est toujours rapide. Elle peut être utilisée comme réaction de titrage si elle est totale.

Un titrage acido-basique met en jeu une réaction acido-basique totale.

Une réaction de titrage doit être rapide afin de déterminer avec précision le volume versé à l'équivalence.

L'équation de la réaction de titrage d'un acide HA (aq) en solution par une base B (aq) en solution [**Doc. 1**], s'écrit :

$$HA\ (aq) + B\ (aq) = A^-\ (aq) + BH^+\ (aq)$$

L'équivalence, notée E, du titrage acido-basique d'une solution d'acide HA (aq) par une solution de base B (aq) est atteinte lorsqu'on a réalisé un mélange stœchiométrique des réactifs.

Les nombres stœchiométriques étant, dans ce cas égaux, elle se traduit par la relation :
- $n_i(HA) = n_E(B)$ **si la solution de base est dans la burette ;**
- $n_i(B) = n_E(HA)$ **si la solution d'acide est dans la burette.**

Le réactif à titrer peut être placé, selon les circonstances, dans le bécher ou dans la burette.

1.2 Taux d'avancement final des réactions de titrage

Activité 1

La réaction entre une solution d'acide éthanoïque et une solution de soude peut-elle être utilisée pour un titrage ?

Placer, dans un bécher, un volume V_A = 20,0 mL de solution d'acide éthanoïque de concentration C_A = 10,0 mmol.L^{-1}. Y ajouter un volume V_B = 5,0 mL de solution de soude de concentration C_B = 20,0 mmol.L^{-1}.
Mesurer le pH [**Doc. 2**].

Quelle est la valeur du taux d'avancement final τ de cette réaction ? Conclure.

Doc. 2 *Mesure du pH à 25 °C.*

› Exploitation

Pour déterminer τ, on établit un tableau d'avancement (voir page suivante).
Ici, l'ion HO$^-$ est le réactif limitant, d'où : $x_{max} = n_i(HO^-) = 1{,}0 \times 10^{-4}$ mol
D'après le tableau : $x_f = n_i(HO^-) - n_f(HO^-)$

Équation de la réaction		CH_3CO_2H (aq) +	HO^- (aq)	= $CH_3CO_2^-$ (aq) +	H_2O (ℓ)
État	**Avancement**	**$n(CH_3CO_2H)$ (mol)**	**$n(HO^-)$ (mol)**	**$n(CH_3CO_2^-)$**	**$n(H_2O)$**
initial	0	$n_i(A) = C_A.V_A = 2{,}00 \times 10^{-4}$	$n_i(HO^-) = C_B.V_B = 1{,}0 \times 10^{-4}$	0	grande
final	x_f	$n_f(A) = n_i(A) - x_f$	$n_f(HO^-) = n_i(HO^-) - x_f$	x_f	grande

La valeur du pH permet de déterminer $[HO^-]_f$ puis d'en déduire $n_f(HO^-)$:

$$[HO^-]_f = 10^{(pH - pK_e)} \quad \text{et} \quad n_f(HO^-) = [HO^-]_f.(V_A + V_B)$$

$$n_f(HO^-) = 10^{(pH - pK_e)}.(V_A + V_B)$$

$$n_f(HO^-) = 10^{(4{,}8 - 14{,}0)} \times (25{,}0 \times 10^{-3}) = 1{,}6 \times 10^{-11} \text{ mol}$$

On peut alors calculer l'avancement final :

$x_f = n_i(HO^-) - n_f(HO^-) = 1{,}0 \times 10^{-4} - 1{,}6 \times 10^{-11} \approx 1{,}0 \times 10^{-4} \text{ mol} = x_{max}$

L'avancement final est égal à l'avancement maximal ; le taux d'avancement final de cette réaction est égal à 1. La réaction est totale : elle peut être utilisée pour un titrage.

1.3 Constantes d'équilibre

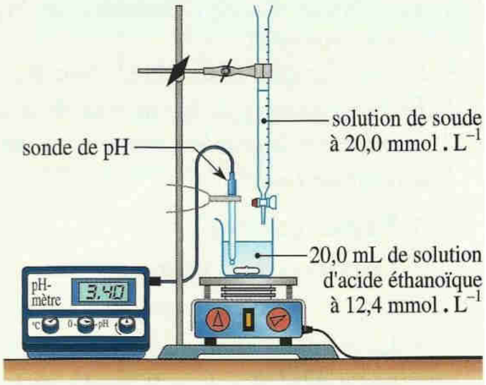
L'équation de la réaction du titrage étudié à l'*activité préparatoire A*, page 165, et à *l'activité 1*, est :

$$CH_3CO_2H \text{ (aq)} + HO^- \text{(aq)} = CH_3CO_2^- \text{ (aq)} + H_2O \text{ (ℓ)}$$

Sa constante d'équilibre s'écrit : $K = \dfrac{[CH_3CO_2^-]}{[CH_3CO_2H].[HO^-]}$

soit : $K = \dfrac{[CH_3CO_2^-].[H_3O^+]}{[CH_3CO_2H]} . \dfrac{1}{[H_3O^+].[HO^-]} = \dfrac{K_{A_1}}{K_e}$

On en déduit : $K = 10^{(pK_e - pK_{A_1})}$. À 25 °C, $K = 1{,}8 \times 10^9$.


sonde de pH
solution de soude à 20,0 mmol . L⁻¹
20,0 mL de solution d'acide éthanoïque à 12,4 mmol . L⁻¹
pH-mètre
3.40

Doc. 3 *Dispositif de suivi pH-métrique d'une réaction.*

De façon générale, les constantes d'équilibre associées aux réactions de titrages ont des valeurs très élevées.

Pour s'entraîner : Ex. 1 et 2

2. Comment varie le pH au cours du titrage ?

2.1 Ajout d'une solution de base

Exploitons l'*activité préparatoire B*, page 165.

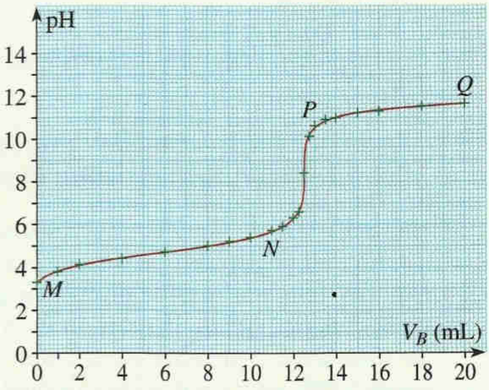
- À l'aide d'un pH-mètre, on suit les variations du pH de la solution contenue dans le bécher lors de l'ajout de la solution de soude **[Doc. 3]**.

La représentation graphique pH = $f(V_B)$ **[Doc. 4]**, d'allure croissante, fait apparaître trois parties :

– partie *MN* ($0 < V_B < 11$ mL) où le pH varie peu ;

– partie *NP* ($11 < V_B < 13$ mL) où l'on note une brusque variation de pH ;

– partie *PQ* ($V_B > 13$ mL) où le pH varie peu et tend vers une asymptote horizontale.



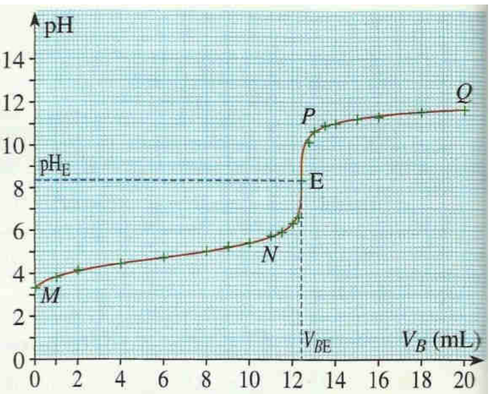
Doc. 4 *Évolution du pH en fonction du volume V_B de solution de soude versée.*

L'équivalence est atteinte lorsqu'on a réalisé un mélange stœchiométrique des deux réactifs :

$$n_i(CH_3CO_2H) = n_E(HO^-) \quad \text{d'où :} \quad \boldsymbol{C_A \cdot V_A = C_B \cdot V_{BE}}$$

Soit : $$V_{BE} = \frac{C_A \cdot V_A}{C_B} = 12{,}4 \text{ mL}$$

Ce volume est situé dans la partie *NP* du graphe **[Doc. 5]**. Le passage par l'équivalence correspond à la brusque variation de pH observée.



Doc. 5 *Coordonnées du point d'équivalence : V_{BE} = 12,4 mL et pH$_E$ = 8,3*

2.2 Ajout d'une solution d'acide

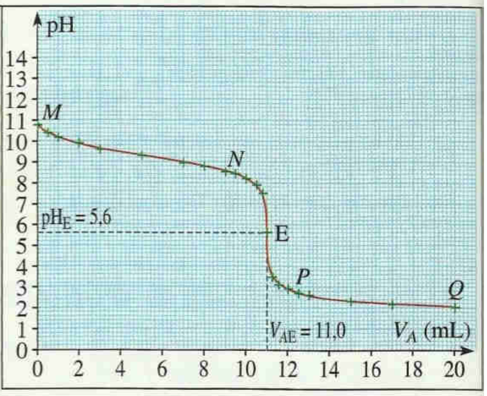
Activité 2

Comment varie le pH lors de l'addition d'une solution d'acide à une solution de base ?

- Introduire dans un bécher, un volume V_B = 20,0 mL de solution d'ammoniac NH_3 (aq) de concentration C_B = 22,0 mmol . L^{-1}.
- Plonger la sonde d'un pH-mètre puis mesurer le pH après chaque ajout d'une solution d'acide chlorhydrique, H_3O^+ (aq) + Cl^- (aq), de concentration C_A = 40,0 mmol . L^{-1}.
- Tracer le graphe pH = $f(V_A)$ **[Doc. 6]**.

1. Écrire l'équation de la réaction de titrage.

2. Commenter le graphe obtenu et y repérer le volume équivalent V_{AE}. Que constate-t-on ?



Doc. 6 *Évolution du pH en fonction du volume V_A d'acide versé.*

› Exploitation

- L'équation de la réaction s'écrit :

$$NH_3 \text{ (aq)} + H_3O^+ \text{ (aq)} = NH_4^+ \text{ (aq)} + H_2O \text{ (ℓ)}$$

- La courbe, d'allure décroissante, fait apparaître trois parties :

– partie *MN* (0 < V_A < 9,5 mL) où le pH varie peu ;

– partie *NP* (9,5 < V_A < 12 ,5 mL) où l'on observe une brusque variation de pH ;

– partie *PQ* (V_A > 12,5 mL) où le pH varie peu et tend vers une asymptote horizontale.

À l'équivalence, on a réalisé un mélange stœchiométrique des réactifs, d'où :

$$n_i(NH_3) = n_E(H_3O^+) \quad \text{soit :} \quad \boldsymbol{C_B \cdot V_B = C_A \cdot V_{AE}}$$

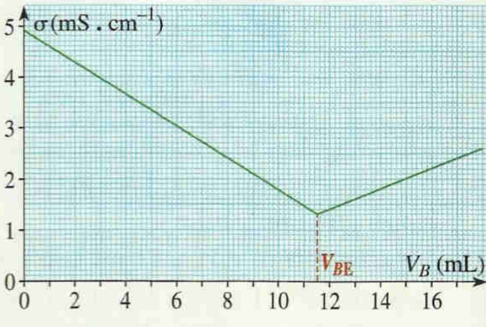
On en déduit : $$V_{AE} = \frac{C_B . V_B}{C_A} = 11{,}0 \text{ mL}$$

Le passage par l'équivalence correspond, là aussi, à une brusque variation de pH.

Lors d'un titrage acido-basique, le passage par l'équivalence correspond à une brusque variation de pH sur le graphe pH = $f(V)$.

Rappel : lors du suivi conductimétrique d'un titrage acido-basique, si la dilution est négligeable, le passage par l'équivalence correspond à l'intersection des deux portions de droites du graphe $\sigma = f(V)$, donnant l'évolution de la conductivité de la solution en fonction du volume de réactif ajouté. Le ***document 7*** présente cette évolution lors de l'ajout d'une solution de soude à une solution d'acide chlorhydrique.

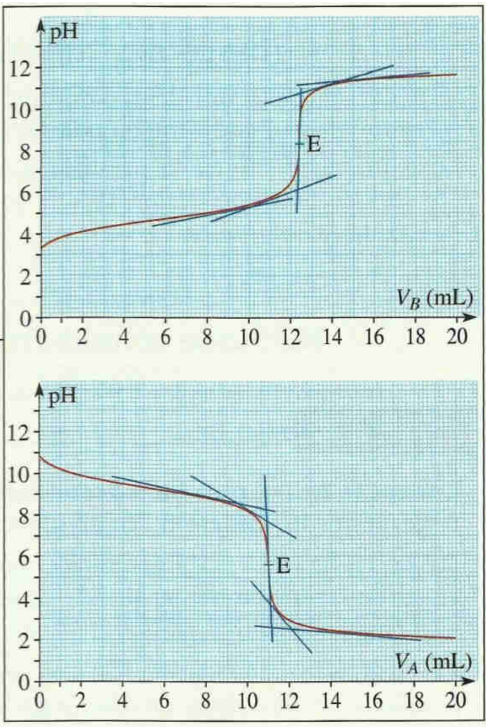
› *Pour s'entraîner : Ex. 3*



Doc. 7 *Suivi conductimétrique d'un titrage acido-basique.*

3. Comment déterminer le volume équivalent ?

3.1 Méthode de la courbe dérivée



Doc. 8 *Tracé des tangentes aux graphes*
(a) pour le graphe pH = $f(V_B)$
(b) pour le graphe pH = $f(V_A)$.

Activité 3

Comment varie $\frac{dpH}{dV}$ au cours d'un titrage ?

Tracer les tangentes aux graphes pH = $f(V_B)$ et pH = $f(V_A)$ obtenues aux activités précédentes [**Doc. 4 et 6**], au point d'équivalence et en quelques points voisins de celui-ci [**Doc. 8a et 8b**].

1. Comment varie le coefficient directeur de ces tangentes ?

2. Comment utiliser la fonction dérivée pour déterminer le volume à l'équivalence ?

› Exploitation

- Sur la courbe pH = $f(V_B)$:

– avant l'équivalence, le coefficient directeur de la tangente augmente ;
– après l'équivalence, il diminue ;
– au point d'équivalence, il passe donc par un **maximum.**

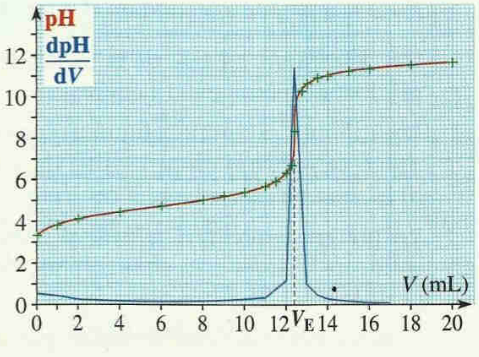
Sur la courbe pH = $f(V_A)$:

– avant l'équivalence, le coefficient directeur de la tangente diminue ;
– après l'équivalence, il augmente ;
– au point d'équivalence, il passe donc par un **minimum.**

L'équivalence correspond à un point singulier de la courbe pH = $f(V)$ pour lequel le coefficient directeur de la tangente au graphe passe par un extremum.

- Or le cœfficient directeur de la tangente à la courbe pH = $f(V)$ est égal à la valeur de la dérivée de la fonction pH = $f(V)$ au point considéré : la fonction dérivée $\frac{dpH}{dV} = g(V)$ varie donc comme le coefficient directeur de la tangente au graphe pH= $f(V)$. Elle passe par un extremum pour $V = V_E$.

Le tracé de la courbe $\frac{dpH}{dV} = g(V)$, réalisé à l'aide d'un logiciel de traitement de données, permet de déterminer le volume versé à l'équivalence [**Doc. 9**].



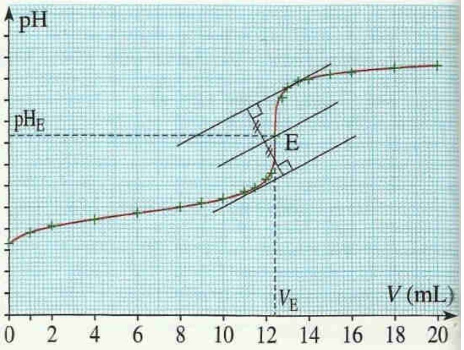
Doc. 9 *L'extremum du graphe $\frac{dpH}{dV} = g(V)$, appelé courbe dérivée, correspond au point d'équivalence.*

L'équivalence correspond à l'extremum de la courbe $\frac{dpH}{dV} = g(V)$.

Si on ne dispose pas de logiciel adéquat, la **méthode des tangentes parallèles** peut être utilisée.

3.2 Méthode des tangentes parallèles

- On trace d'abord deux tangentes à la courbe, parallèles entre elles et situées de part et d'autre du point d'équivalence [Doc. 10].
- On trace ensuite la parallèle à ces deux tangentes, équidistante de celles-ci. Son intersection avec la courbe pH = $f(V)$ détermine le point d'équivalence [Doc. 10].



Doc. 10 *Détermination du point d'équivalence par la méthode des tangentes.*

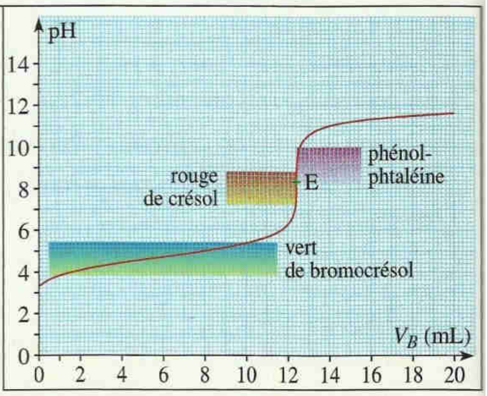
3.3 Méthode colorimétrique

Activité 4

Comment utiliser un indicateur coloré acido-basique pour déterminer le volume à l'équivalence ?

Sur le graphe pH = $f(V_B)$ obtenu à l'*activité préparatoire B*, tracer les zones de virage du vert de bromocrésol (3,8 – 5,4), du rouge de crésol (7,2 – 8,8) et de la phénophtaléine (8,2 – 10,0) [Doc. 11].

Ces indicateurs colorés acido-basiques peuvent-ils être utilisés pour déterminer le volume à l'équivalence lors du titrage d'une solution d'acide éthanoïque par une solution de soude ? Justifier.



Doc. 11 *Courbe pH = $f(V_B)$ et zone de virage d'indicateurs colorés.*

› Exploitation

Les zones de virage du rouge de crésol ou de la phénophtaléine contiennent la valeur du pH à l'équivalence. La variation de pH étant brusque autour de l'équivalence, le changement de teintes de ces indicateurs est donc brutal lors du passage par l'équivalence.

Lorsque le vert de bromocrésol change de teinte, le point d'équivalence n'est pas atteint. Cet indicateur ne peut pas être utilisé pour la détermination du volume à l'équivalence.

Pour qu'un indicateur coloré acido-basique permette de repérer avec précision l'équivalence d'un titrage, il faut que sa zone de virage contienne la valeur du pH à l'équivalence.

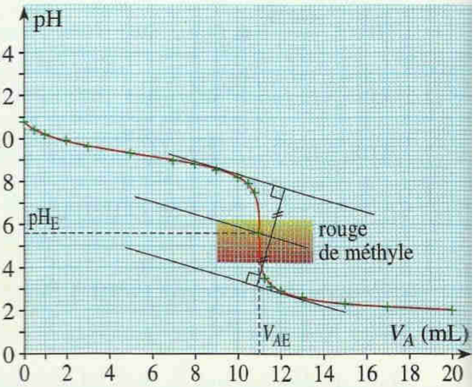
Quel indicateur coloré acido-basique est adapté au titrage d'une solution d'ammoniac par une solution d'acide chlorhydrique ?

On détermine, à l'aide de la méthode des tangentes parallèles, la valeur du pH lors du passage par l'équivalence : pH$_E$ = 5,6 [Doc. 12].

En utilisant les données figurant sur la page 3 des rabats, on constate que le rouge de méthyle, dont la zone de virage (4,2 – 6,2) contient la valeur de pH$_E$ [Doc. 12], est adapté à ce titrage.

En pratique, quelques gouttes d'indicateur coloré sont introduites dans la solution à doser ; le changement de teinte du mélange à l'équivalence permet alors de déterminer V_E.

L'indicateur coloré est constitué par un couple acide/base dont les espèces conjuguées sont susceptibles de réagir avec les espèces chimiques présentes dans le système. Afin de ne pas fausser le titrage, il est nécessaire de n'ajouter qu'une petite quantité d'indicateur coloré.



Doc. 12 *Choix d'un indicateur coloré adapté.*

3.4 Influence de la concentration des réactifs

Examiner les graphes pH = $f(V_B)$ **[Doc. 13]** obtenus successivement :

– lors du titrage d'un volume V_A = 10,0 mL de solution d'acide éthanoïque de concentration C_A par une solution de soude de concentration $C_B = C_A$= 10 mmol . L^{-1} ;

– lors du titrage d'un volume V_A = 10,0 mL de solution d'acide éthanoïque de concentration C'_A par une solution de soude de concentration $C'_B = C'_A$ = 0,10 mmol . L^{-1}.

Dans les deux cas :

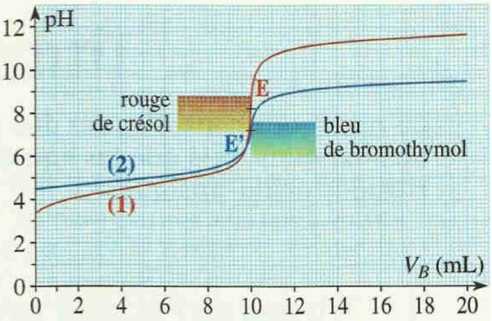
$$V_{BE} = \frac{C_A . V_A}{C_B} = 10 \text{ mL} \quad \text{et} \quad V'_{BE} = \frac{C'_A . V_A}{C'_B} = 10 \text{ mL}$$

L'étude des graphes indique : $\text{pH}_E = 8,2$ et $\text{pH}'_E = 7,2$.

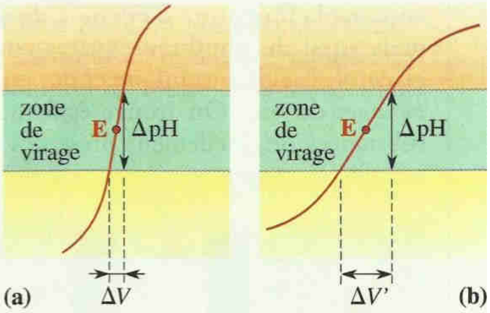
Le rouge de crésol, dont la zone de virage contient pH_E, est adapté pour le premier titrage. Le bleu de bromothymol, dont la zone de virage contient pH'_E, convient pour le second.

Cependant la variation du pH au voisinage de l'équivalence est plus importante lorsque les solutions sont plus concentrées. Dans ce cas, la détermination de l'équivalence à l'aide d'un indicateur coloré est plus précise **[Doc. 14]**. Il en est de même pour les autres méthodes.

La qualité d'un titrage acido-basique dépend de la concentration des solutions d'acide et de base : plus ces solutions sont concentrées, plus la détermination de l'équivalence est précise.



Doc. 13 *Titrage de l'acide acétique à 10 mmol . L^{-1} (courbe 1) et à 0,10 mmol . L^{-1} (courbe 2).*



Doc. 14 *(a) Δ pH est brusque : le titrage est précis ; (b) Δ pH est plus étalé : le titrage est imprécis, Δ V' > Δ V.*

Exercice d'entraînement

Titrage de la méthylamine

Pour déterminer la concentration C_B d'une solution *S* de méthylamine CH_3NH_2, on réalise un titrage pH-métrique d'un volume V_B = 20,0 mL de solution *S* par une solution d'acide chlorhydrique de concentration C_A = 0,020 mol . L^{-1}. Les valeurs du pH de la solution après chaque ajout de solution d'acide figurent dans le tableau ci-dessous.

V_A(mL)	0	2,0	4,0	6,0	8,0	9,0
pH	11,3	11,1	10,9	10,6	10,4	10,2

V_A(mL)	10,0	10,5	11,0	11,5	12,0	12,5
pH	10,0	9,9	9,7	9,4	8,9	3,7

V_A(mL)	13,0	14,0	15,0	16,0	18,0	20,0
pH	3,3	3,0	2,8	2,7	2,5	2,4

1. Écrire l'équation de la réaction de titrage.

2. Tracer le graphe pH = $f(V_A)$.

3. Déterminer les coordonnées du point d'équivalence. En déduire la concentration C_B.

Pour s'entraîner : Ex. 6, 9 et 10

Exercices du chapitre Chimie 8 : Titrages acido-basiques

Sauf indication contraire, la température des solutions est de 25 °C. À cette température, $pK_e = 14,0$.

Applications directes

Caractériser un titrage acido-basique

(§ 1 du cours)

1. Utiliser la relation à l'équivalence

Dans un volume $V_A = 20,0$ mL de solution d'acide éthanoïque de concentration $V_A = 5,0$ mmol.L^{-1}, on verse progressivement à l'aide d'une burette graduée une solution de soude de concentration $C_B = 10,0$ mmol.L^{-1}.

1. Écrire l'équation de la réaction.

2. Sachant que cette réaction peut être utilisée pour un titrage, quelle doit être la valeur de son taux d'avancement final ?

3. Définir l'équivalence de ce titrage. Calculer le volume de solution de soude nécessaire pour atteindre l'équivalence.

4. Le volume à l'équivalence est-il modifié si on remplace la solution d'acide éthanoïque par une solution d'acide benzoïque de même volume et même concentration ?

5. Le volume à l'équivalence est-il modifié si on place dans la burette une solution de soude de concentration $C'_B = 5,0$ mmol.L^{-1} ? Si oui, calculer sa nouvelle valeur.

2. Déterminer le taux d'avancement final

On mélange un volume $V_A = 20,0$ mL de solution d'acide propanoïque de concentration $C_A = 5,0$ mmol.L^{-1} et un volume $V_B = 10,0$ mL de solution de soude de concentration $C_B = C_A$.

Le pH du mélange obtenu vaut 4,9.

1. Écrire l'équation de la réaction entre l'acide propanoïque $C_2H_5CO_2H$ (aq) et les ions hydroxyde HO^- (aq).

2. a. Déterminer l'avancement maximal.

b. Déterminer la quantité d'ions HO^- dans l'état final et en déduire l'avancement final.

c. Calculer le taux d'avancement final.

d. Cette réaction est-elle totale ? Peut-elle être utilisée pour un titrage acido-basique ?

3. Calculer sa constante d'équilibre.

Données :

pK_A ($C_2H_5CO_2H/C_2H_5CO_2^-$) $= pK_{A_1} = 4,9$; pK_A (H_2O/HO^-) $= pK_e = 14,0$.

Utiliser la variation du pH lors d'un titrage acido-basique

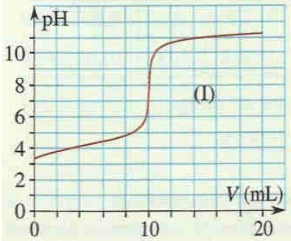
(§ 2 du cours)

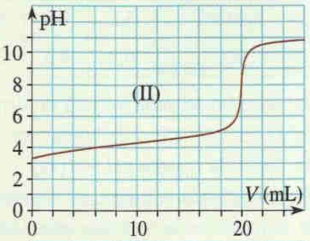
3. Choisir une courbe de suivi pH-métrique

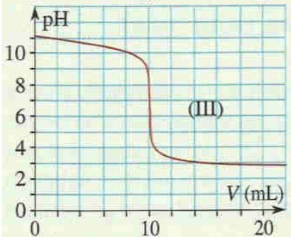
On prépare un volume $V = 500,0$ mL d'une solution S d'acide benzoïque, $C_6H_5CO_2H$ (aq), en dissolvant, dans la quantité convenable d'eau, une masse $m = 0,305$ g d'acide benzoïque.

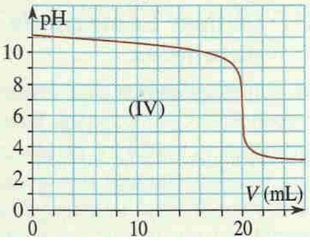
1. Déterminer la concentration C_A de la solution S.

2. On suit les variations du pH de la solution lors de l'ajout, dans un volume $V_A = 20,0$ mL de la solution S, d'une solution de soude de concentration $C_B = 5,0$ mmol.L^{-1}. Parmi les courbes données ci-dessous, déterminer celle qui correspond à cette expérience.









4. Choisir et utiliser une courbe de titrage

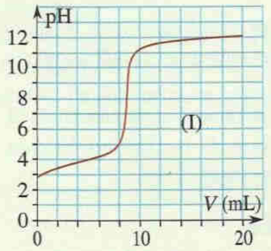
On souhaite déterminer la concentration d'une solution d'acide méthanoïque. Pour cela, on place dans un bécher un volume $V_B = 10,0$ mL de solution d'hydroxyde de sodium de concentration $C_B = 2,5 \times 10^{-2}$ mol.L^{-1}, puis on mesure le pH de la solution lors de l'ajout de la solution d'acide contenue dans une burette.

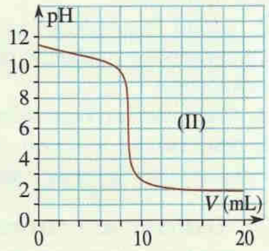
1. Faire un schéma annoté du dispositif de titrage.

2. Écrire l'équation de la réaction de titrage.

3. Parmi les courbes données ci-après, déterminer celle qui correspond à l'expérience réalisée.

4. Sachant que le volume à l'équivalence vaut 8,6 mL, déterminer la concentration de l'acide méthanoïque dans la solution.



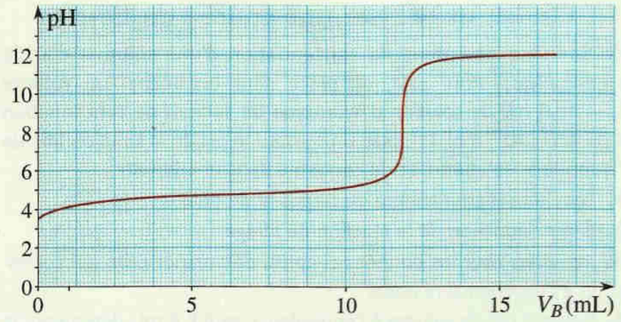


Déterminer le volume équivalent

(§ 3 du cours)

6. Utiliser la méthode des tangentes parallèles

On souhaite déterminer la concentration d'une solution S_A d'acide propanoïque $C_2H_5CO_2H$ (aq). Pour cela, on introduit dans un bécher un volume $V_A = 20,0$ mL de solution S_A. On y verse progressivement une solution aqueuse d'hydroxyde de sodium de concentration $C_B = 5,00 \times 10^{-2}$ mol.L^{-1} et on note la valeur du pH. Le suivi pH-métrique permet de tracer la courbe suivante :



1. Écrire l'équation de la réaction entre l'acide propanoïque et les ions hydroxyde.

2. Définir l'équivalence et déterminer graphiquement le point d'équivalence en utilisant la méthode des tangentes. Quelles sont ses coordonnées ?

3. Déterminer la concentration C_A de la solution d'acide propanoïque.

4. Pour réaliser le titrage colorimétrique de la solution étudiée, indiquer quel indicateur coloré peut être choisi.

7. Utiliser la courbe dérivée

Dans un bécher, on introduit 20,0 mL d'une solution S de potasse (ou hydroxyde de potassium), K^+ (aq) + HO^- (aq), auquel on ajoute 20 mL d'eau distillée pour immerger convenablement la sonde d'un pH-mètre. On mesure le pH après chaque ajout d'une solution A d'acide chlorhydrique de concentration $C_A = 50,0$ mmol.L^{-1}. Les résultats obtenus permettent de tracer les courbes pH $= f(V_A)$ et $\dfrac{dpH}{dV_A} = g(V_A)$ ci-après.

1. Faire le schéma du dispositif expérimental.

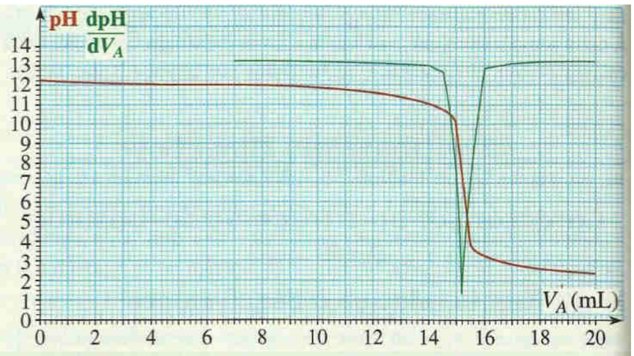
2. Écrire l'équation de la réaction de titrage.

3. Comment peut-on déterminer graphiquement le point d'équivalence E ? Donner les coordonnées de E.

4. Quelle est la concentration de la solution de potasse ?

5. Parmi les quatre indicateurs colorés suivants : hélianthine, rouge de méthyle, bleu de bromothymol et phénophtaléïne, lequel est le mieux adapté au titrage colorimétrique de la solution étudiée ?

Exercices du chapitre Chimie 8 : Titrages acido-basiques



9. Réaliser un titrage colorimétrique

L'hydroxyde de sodium solide ou soude, NaOH (s), est hygroscopique, c'est-à-dire qu'il fixe facilement la vapeur d'eau présente dans l'air. La concentration d'une solution préparée par dissolution de soude doit donc être vérifiée.

Une solution S, de volume $V_0 = 100{,}0$ mL, est préparée par dissolution de dix pastilles de soude de masse totale $m = 1{,}08$ g dans le volume d'eau nécessaire.

On détermine la concentration de la solution S à l'aide du titrage d'un volume $V = 10{,}0$ mL par une solution d'acide chlorhydrique de concentration $C_A = 0{,}200$ mol.L^{-1}, en présence de quelques gouttes de bleu de bromothymol. Le changement de teinte de la solution indiquant le passage par le point d'équivalence a lieu pour un volume V_{AE} de solution d'acide chlorhydrique versé égal à 12,3 mL.

1. Écrire l'équation de la réaction de titrage.

2. Quel changement de teinte observe-t-on ?

3. Déterminer la concentration molaire C de la solution S.

4. Quelle est la masse réelle de soude contenue dans les dix pastilles ?

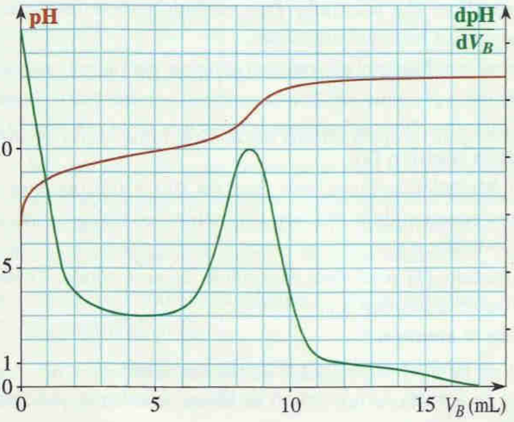
5. En déduire le pourcentage massique de soude dans les pastilles.

10. Rechercher l'influence de la concentration sur la qualité d'un titrage

À une température de 25 °C et sous une pression de 1 bar, le phénol est un solide, de formule C_6H_5OH, faiblement soluble dans l'eau. On se propose de déterminer la concentration C d'une solution saturée de phénol. On réalise le titrage d'un volume $V_A = 10{,}0$ mL de solution S obtenue par filtration de la solution saturée, par une solution aqueuse d'hydroxyde de sodium de concentration $C_B = 1{,}00$ mol.L^{-1}. Le titrage est suivi par pH-métrie ; on obtient les courbes pH $= f(V_B)$ et $\frac{\text{dpH}}{\text{d}V_B} = g\ (V_B)$ ci-après.

1. Écrire l'équation de la réaction de titrage.

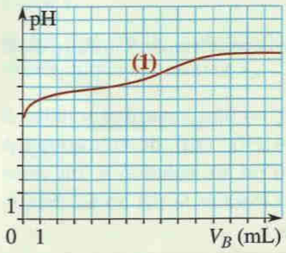
2. Déterminer les coordonnées du point d'équivalence. En déduire la concentration C et la solubilité du phénol dans l'eau.

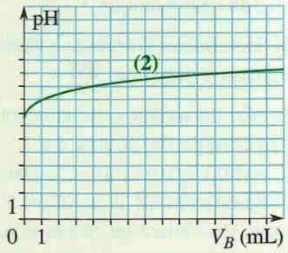


3. La manipulation de la solution S et de la solution aqueuse de soude de concentration molaire $C_B = 1{,}00$ mol.L^{-1} nécessitant quelques précautions, on envisage la possibilité d'utiliser des solutions plus diluées.

Un logiciel de simulation permet de tracer les courbes pH $= f(V_B)$.

La courbe (1) a été obtenue en utilisant des solutions de phénol et de soude diluées dix fois ; la courbe (2), en utilisant des solutions de phénol et de soude diluées cent fois.





a. Montrer, par le calcul, que, pour chaque cas, le volume de la solution de soude versée à l'équivalence est le même que celui obtenu à la question précédente.

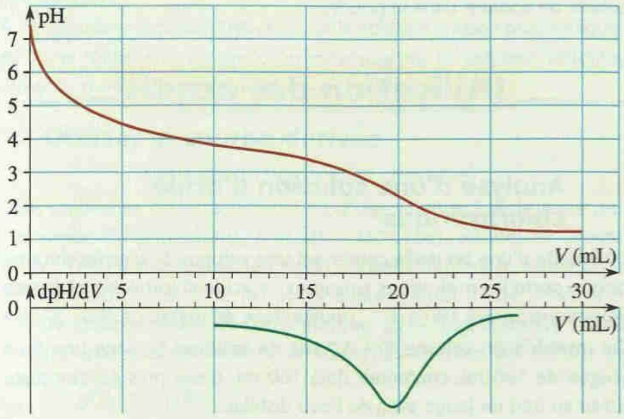
b. Expliquer pourquoi il n'était pas judicieux d'utiliser des solutions diluées pour réaliser le titrage.

Utilisation des acquis

13. Injections alcalinisantes

Des injections de solution de lactate de sodium sont pratiquées, en médecine, pour traiter l'excès d'acidité. L'ion lactate est la base conjuguée, notée A^-, de l'acide lactique (ou acide 2-hydroxypropanoïque) de formule $CH_3-CHOH-CO_2H$ noté HA.

Pour vérifier la concentration d'une solution commerciale, on procède à un titrage pH-métrique des ions lactate contenus dans cette solution. On prélève un volume $V_1 = 20{,}0$ mL de solution S de lactate de sodium et l'on y verse une solution d'acide chlorhydrique, H_3O^+ (aq) + Cl^- (aq), de concentration molaire en soluté apporté $C_2 = 1{,}0$ mol.L^{-1}. On mesure le pH au fur et à mesure de l'addition d'acide. On obtient les courbes ci-après.



1. Écrire l'équation de la réaction du titrage.

2. Déterminer graphiquement le volume d'acide versé à l'équivalence V_{2E}, en indiquant la méthode choisie.

3. En déduire la concentration molaire en soluté apporté C_1 de la solution de lactate de sodium.

4. Pour vérifier que la réaction support du titrage est bien totale, on se place dans un cas particulier avant l'équivalence, lorsque l'on a versé 9,0 mL d'acide.

a. Calculer la quantité d'ions oxonium H_3O^+ introduits dans ces conditions.

b. Le pH de la solution est alors égal à 4,0. Calculer la quantité d'ions oxonium H_3O^+ présents dans la solution.

c. La transformation est-elle effectivement totale ?

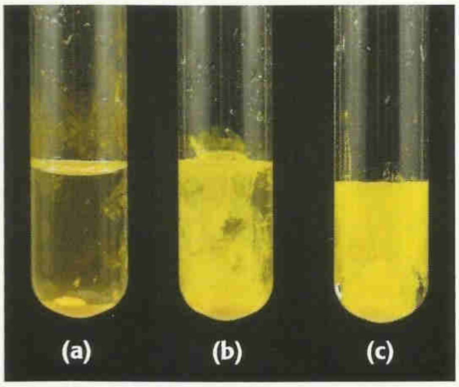
D'après bac, Nouvelle Calédonie, 2003

Chimie 9 : Évolution spontanée d'un système

Activités préparatoires

A. Exprimer un quotient de réaction

- Dans un tube à essai, introduire une pointe de spatule d'iodure de plomb (II) PbI_2 (s) dans de l'eau distillée, agiter et laisser décanter **[Doc. 1a]**.
- Prélever un peu du liquide limpide qui surnage et en introduire une goutte :
  – dans un tube à essai contenant une solution concentrée d'iodure de potassium, K^+ (aq) + I^- (aq) ; observer **[Doc. 1b]** ;
  – dans un tube à essai contenant une solution concentrée de nitrate de plomb (II), Pb^{2+} (aq) + 2 NO_3^- (aq) ; observer **[Doc. 1c]**.



Doc. 1 *Dissolution partielle de l'iodure de plomb (II) solide (a) ; apparition d'un précipité jaune (b) et (c).*

1. *a. Quelle est la nature du précipité observé en b) et en c) ?*
   b. Écrire l'équation de la réaction correspondante.
   c. Donner l'expression du quotient de réaction Q_{r_1}.
2. *a. Quelles espèces dissoutes sont présentes dans la solution du tube a) ?*
   b. Écrire l'équation de la réaction qui permet d'expliquer leur présence en solution.
   c. Donner l'expression du quotient de réaction Q_{r_2}.
3. *Conclure.*

> Voir § 1 du cours, p. 200 et Ex. 15

B. Étudier l'évolution spontanée d'un système

L'acide éthanoïque CH_3CO_2H et l'ion éthanoate $CH_3CO_2^-$ d'une part, l'acide méthanoïque HCO_2H et l'ion méthanaote HCO_2^- d'autre part, forment des couples acide / base :

HCO_2H / HCO_2^- avec $K_{A_1} = 1{,}8 \times 10^{-4}$ à 25 °C ;
$CH_3CO_2H / CH_3CO_2^-$ avec $K_{A_2} = 1{,}8 \times 10^{-5}$ à 25 °C

Dans l'eau, ils réagissent selon la réaction d'équation :
$CH_3CO_2^-(aq) + HCO_2H\,(aq) = CH_3CO_2H\,(aq) + HCO_2^-(aq)$

La constante d'équilibre associée vaut : $K = \dfrac{K_{A_1}}{K_{A_2}} = 10$ à 25 °C.

Bécher	*A*	*B*	*C*
V_1 (mL) CH_3CO_2H (aq)	10	20	10
V_2 (mL) Na^+ (aq) + $CH_3CO_2^-$ (aq)	10	1	1
V_3 (mL) HCO_2H (aq)	10	5	1
V_4 (mL) Na^+ (aq) + HCO_2^- (aq)	10	10	1
pH mesuré	**4,2**	**3,7**	**3,8**

Doc. 2 *pH mesuré pour chaque mélange.*

- Dans trois béchers *A*, *B* et *C*, réaliser les mélanges ci-contre à partir de quatre solutions ①, ②, ③ et ④ de même concentration :
$C = 1{,}0 \times 10^{-1}$ mol . L^{-1} **[Doc. 2]**. Homogénéiser et mesurer les pH de *A*, *B* et *C*.

Pour chacun des trois systèmes A, B et C :

1. Calculer le rapport $\dfrac{[HCO_2^-]_i}{[HCO_2H]_i}$ *dans l'état initial avant réaction.*

2. a. Exprimer le rapport $\dfrac{[HCO_2^-]_{éq}}{[HCO_2H]_{éq}}$ *à l'équilibre en fonction de* $[H_3O^+]_{éq}$ *et* K_{A_1}*. Le calculer.*

b. En déduire quel(s) système(s) a (ont) évolué. Dans quel sens ?

3. Calculer le quotient de réaction $Q_{r,i}$ *à l'état initial. Le comparer à K et conclure.*

> Voir § 2 du cours, p. 201

Peut-on prévoir le sens d'évolution d'un système ?

Chimie 9 : Évolution spontanée d'un système

1. Qu'est-ce qu'un quotient de réaction ?

Nous avons défini au chapitre 6 le quotient de réaction Q_r. Quelques rappels sont nécessaires.

1.1 Expression du quotient de réaction

Le quotient de réaction Q_r pour une réaction d'équation :

$$a\,A\,(aq) + b\,B\,(aq) = c\,C\,(aq) + d\,D\,(aq)$$

s'écrit dans un état donné du système :

$$Q_r = \frac{[C]^c.[D]^d}{[A]^a.[B]^b}$$

L'expression de Q_r ne fait intervenir que les concentrations des espèces dissoutes, exprimées en mol.L^{-1}. Q_r n'a pas d'unité.

Prenons l'exemple de la réaction d'oxydation des ions iodure par l'eau oxygénée vue au *chapitre 3*, page 43 **[Doc. 1]** :

$$2\,I^-\,(aq) + H_2O_2\,(aq) + 2\,H^+\,(aq) = I_2\,(aq) + 2\,H_2O\,(\ell)$$

Le solvant H_2O (ℓ) n'intervient pas dans l'expression du quotient de réaction ; les autres espèces mises en jeu sont dissoutes, d'où l'expression du quotient de réaction :

$$Q_r = \frac{[I_2]}{[I^-]^2.[H_2O_2].[H^+]^2}$$

Exploitons l'*activité préparatoire A*, page 199 **[Doc. 2]**.

- Le précipité observé dans les tubes (b) et (c) est de l'iodure de plomb (II), PbI_2 (s), formé selon la réaction d'équation :

$$Pb^{2+}\,(aq) + 2\,I^-\,(aq) = PbI_2\,(s)$$

L'iodure de plomb (II) est solide : il n'apparaît pas dans l'expression du quotient de réaction qui s'écrit :

$$Q_{r_1} = \frac{1}{[Pb^{2+}].[I^-]^2}$$

- Les espèces dissoutes présentes dans la solution du tube **(a)** sont les ions iodure I^- (aq) et les ions plomb (II), Pb^{2+} (aq), formés selon la réaction d'équation :

$$PbI_2\,(s) = Pb^{2+}\,(aq) + 2\,I^-\,(aq)$$

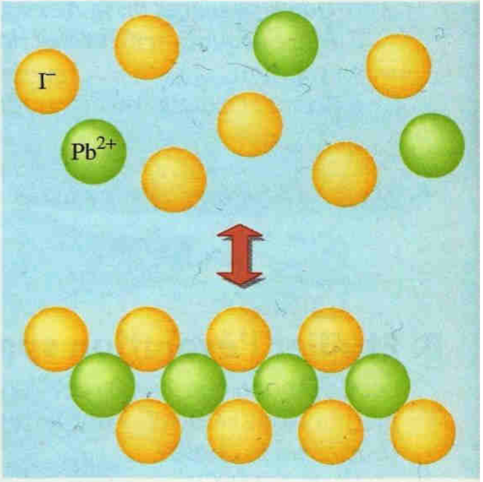
Le quotient de réaction s'écrit :

$$Q_{r_2} = [Pb^{2+}].[I^-]^2$$

On constate que $Q_{r_1} = \dfrac{1}{Q_{r_2}}$. L'expression du quotient de réaction dépend de l'écriture de l'équation de la réaction.

Il faut donc toujours bien préciser l'équation de la réaction considérée avant d'écrire son quotient de réaction **[Doc. 3]**.

Doc. 1 *Seul le diiode est coloré : la solution jaunit au cours du temps.*



Doc. 2 *Lors de la précipitation de l'iodure de plomb (II), PbI_2 (s), des ions plomb (II) Pb^{2+} (aq) et iodure I^- (aq) restent en solution.*

$$PbI_2\,(s) = Pb^{2+}\,(aq) + 2\,I^-\,(aq)$$
$$Q_r = [Pb^{2+}].[I^-]^2$$

$$2\,PbI_2\,(s) = 2\,Pb^{2+}\,(aq) + 4\,I^-\,(aq)$$
$$Q_r = [Pb^{2+}]^2.[I^-]^4$$

Doc. 3 *Les deux équations n'ont pas les mêmes nombres stœchiométriques : les quotients de réaction n'ont pas la même expression.*

1.2 Valeur du quotient de réaction

Pour déterminer la valeur du quotient de réaction dans un état du système chimique considéré, il faut connaître les concentrations des espèces dissoutes dans cet état.

Exercice d'entraînement 1

Oxydation du cuivre

Le métal cuivre réagit avec les ions argent Ag^+ (aq) pour donner de l'argent métallique et des ions cuivre (II) Cu^{2+} (aq). On introduit 1,5 g de cuivre dans 500,0 mL d'une solution de nitrate d'argent, Ag^+ (aq) + NO_3^- (aq), de concentration $C = 2{,}00 \times 10^{-2}$ mol . L⁻¹.

1. Écrire l'équation de la réaction. En déduire l'expression littérale du quotient de réaction.

2. Déterminer la valeur du quotient de la réaction :

a. dans l'état initial du système considéré ;

b. pour un avancement x de la réaction égal à 4,0 mmol.

> *Pour s'entraîner : Ex. 1 et 3*

1.3 Valeur du quotient de réaction à l'équilibre

Nous avons vu au *chapitre 6* que, dans l'état d'équilibre d'un système, le quotient de réaction prend une valeur indépendante de la composition initiale ; cette valeur est celle de la constante d'équilibre associée à l'équation de la réaction[1] :

$$Q_{r,éq} = K$$

[1] Pour une réaction d'équation donnée, la constante d'équilibre K ne dépend que de la température.

2. Comment un système évolue-t-il spontanément ?

1.1 Pourquoi un système évolue-t-il ?

L'équation de la réaction étudiée à l'*activité préparatoire B*, page 199, s'écrit :

$$CH_3CO_2^- \text{ (aq)} + HCO_2H \text{ (aq)} = CH_3CO_2H \text{ (aq)} + HCO_2^- \text{ (aq)}$$

> Évolution des concentrations

Pour le couple HCO_2H (aq) / HCO_2^- (aq) calculons le rapport des concentrations à l'état initial et à l'équilibre[2].

– *Calcul du rapport des concentrations à l'état initial*

$$[HCO_2^-]_i = \frac{C.V_4}{V_{total}} \quad \text{et} \quad [HCO_2H]_i = \frac{C.V_3}{V_{total}} \quad \text{avec} \quad V_{total} = V_1 + V_2 + V_3 + V_4$$

D'où :

$$\frac{[HCO_2^-]_i}{[HCO_2H]_i} = \frac{V_4}{V_3}$$

[2] Un raisonnement identique pourrait être effectué sur le couple :

$$CH_3CO_2H \,/\, CH_3CO_2^-$$

il conduirait à des calculs similaires et mènerait aux mêmes conclusions sur l'évolution du système.

Dans le bécher A, on a mélangé V_3 = 10 mL d'acide méthanoïque et V_4 = 10 mL de la solution de méthanoate de sodium ; ainsi :

$$\frac{[\mathbf{HCO_2^-}]_\mathbf{i}}{[\mathbf{HCO_2H}]_\mathbf{i}} = \frac{10}{10} = \mathbf{1}$$

Des calculs analogues pour les béchers B et C conduisent aux valeurs rassemblées dans le **document 4**.

Bécher	A	B	C
V_3 (mL) HCO_2H (aq)	10	5	1
V_4 (mL) Na^+ (aq) + HCO_2^- (aq)	10	10	1
$\frac{[HCO_2^-]_i}{[HCO_2H]_i}$	**1**	**2**	**1**

Doc. 4 *Volumes des solutions utilisées et valeur du rapport $\frac{[HCO_2^-]_i}{[HCO_2H]_i}$ pour les mélanges des béchers A, B et C.*

– *Calcul du rapport des concentrations à l'équilibre*

Le rapport des concentrations à l'équilibre se déduit de la constante K_A du couple. La constante d'acidité K_{A_1} du couple HCO_2H / HCO_2^- s'écrit à l'équilibre :

$$K_{A_1} = \frac{[HCO_2^-]_{\text{éq}} . [H_3O^+]_{\text{éq}}}{[HCO_2H]_{\text{éq}}}$$

On en déduit le rapport des concentrations à l'équilibre :

$$\frac{[HCO_2^-]_{\text{éq}}}{[HCO_2H]_{\text{éq}}} = \frac{K_{A_1}}{[H_3O^+]_{\text{éq}}}$$

À l'état final, le pH mesuré dans le bécher A vaut $\mathbf{pH_{A,\text{éq}} = 4,2}$,

soit : $[H_3O^+]_{\text{éq}} = 10^{-4,2}$ mol . L^{-1}.

On en déduit : $$\frac{[\mathbf{HCO_2^-}]_{\text{éq}}}{[\mathbf{HCO_2H}]_{\text{éq}}} = \frac{1,8\times10^{-4}}{10^{-4,2}} = \mathbf{2,8}$$

Des calculs similaires peuvent être effectués pour les mélanges des béchers ***B*** et ***C*** **[*Doc. 5*]**.

Bécher	A	B	C
$pH_{\text{éq}}$	4,2	3,7	3,8
$\frac{[HCO_2^-]_{\text{éq}}}{[HCO_2H]_{\text{éq}}}$	**2,8**	**0,9**	**1**

Doc. 5 *pH à l'équilibre et valeur du rapport $\frac{[HCO_2^-]_{\text{éq}}}{[HCO_2H]_{\text{éq}}}$ pour les mélanges des béchers A, B et C.*

– *Conclusion*

Pour les mélanges des béchers A et B, on constate que :

$$\frac{[HCO_2^-]_{\text{éq}}}{[HCO_2H]_{\text{éq}}} \neq \frac{[HCO_2^-]_i}{[HCO_2H]_i}$$: **les systèmes *A* et *B* ont donc évolué.**

En revanche, pour le mélange du bécher C, on constate que :

$$\frac{[HCO_2^-]_{\text{éq}}}{[HCO_2H]_{\text{éq}}} = \frac{[HCO_2^-]_i}{[HCO_2H]_i}$$: **le système *C* n'a pas évolué.**

› Calcul du quotient de réaction

– *À l'état initial*

Dans l'état initial, le quotient de réaction s'écrit :

$$Q_{r,i} = \frac{[HCO_2^-]_i . [CH_3CO_2H]_i}{[HCO_2H]_i . [CH_3CO_2^-]_i}$$

$$[CH_3CO_2H]_i = \frac{C.V_1}{V_{\text{total}}} \quad \text{et} \quad [CH_3CO_2^-]_i = \frac{C.V_2}{V_{\text{total}}}$$

$$[HCO_2H]_i = \frac{C.V_3}{V_{\text{total}}} \quad \text{et} \quad [HCO_2^-]_i = \frac{C.V_4}{V_{\text{total}}}$$

Pour le mélange dans le bécher A, il vient :

$$\mathbf{Q_{r,i}} = \frac{V_4.V_1}{V_3.V_2} = \frac{10\times10}{10\times10} = \mathbf{1}$$

Bécher	A	B	C
V_1 (mL) CH_3CO_2H (aq)	10	20	10
V_2 (mL) Na^+ (aq) + $CH_3CO_2^-$ (aq)	10	1	1
V_3 (mL) HCO_2H (aq)	10	5	1
V_4 (mL) Na^+ (aq) + HCO_2^- (aq)	10	10	1
$Q_{r,i}$	**1**	**40**	**10**

Doc. 6 *Volumes des solutions utilisées et valeur du quotient de réaction $Q_{r,i}$ dans l'état initial pour les mélanges des béchers A, B et C.*

La constante d'équilibre associée à l'équation de la réaction valant $K = 10$, on constate que $Q_{r,i} \neq K$.

Pour les mélanges des béchers B et C, les mêmes calculs conduisent respectivement à des valeurs de $Q_{r,i}$ égales à 40 et à 10 **[Doc. 6]**.

Dans les béchers A et B, $Q_{r,i} \neq K$ et le système étudié a évolué. En revanche, pour le bécher C, $Q_{r,i} = K$ et le système n'a pas évolué.

Ce résultat est général :

Un système chimique évolue spontanément si le quotient de réaction dans l'état initial est différent de la constante d'équilibre : $Q_{r,i} \neq K$. Il n'évolue pas si $Q_{r,i} = K$.

– À l'état final

On a vu que :

– pour le couple HCO_2H / HCO_2^- :

$$K_{A_1} = \frac{[HCO_2^-]_{éq} \cdot [H_3O^+]_{éq}}{[HCO_2H]_{éq}}$$

– pour le couple CH_3CO_2H / $CH_3CO_2^-$:

$$K_{A_2} = \frac{[CH_3CO_2^-]_{éq} \cdot [H_3O^+]_{éq}}{[CH_3CO_2H]_{éq}}$$

d'où : $$\frac{[HCO_2^-]_{éq}}{[HCO_2H]_{éq}} = \frac{K_{A_1}}{[H_3O^+]_{éq}} \quad \text{et} \quad \frac{[CH_3CO_2^-]_{éq}}{[CH_3CO_2H]_{éq}} = \frac{K_{A_2}}{[H_3O^+]_{éq}}$$

Dans le bécher A, à l'état final, $\mathbf{pH_{A,éq} = 4,2}$; soit, pour chaque couple :

$$\frac{[HCO_2^-]_{éq}}{[HCO_2H]_{éq}} = \frac{1,8 \times 10^{-4}}{10^{-4,2}} = 2,8 \quad \text{et} \quad \frac{[CH_3CO_2^-]_{éq}}{[CH_3CO_2H]_{éq}} = \frac{1,8 \times 10^{-5}}{10^{-4,2}} = 0,28$$

On peut calculer le quotient de réaction à l'état final :

$$Q_{r,f} = \frac{[HCO_2^-]_{éq} \cdot [CH_3CO_2H]_{éq}}{[HCO_2H]_{éq} \cdot [CH_3CO_2^-]_{éq}} = \frac{2,8}{0,28} = \mathbf{10}$$

Bécher	*A*	*B*	*C*
$\frac{[HCO_2^-]_{éq}}{[HCO_2H]_{éq}}$	2,8	0,9	1
$\frac{[CH_3CO_2^-]_{éq}}{[CH_3CO_2H]_{éq}}$	0,28	0,09	0,1
$Q_{r,f}$	**10**	**10**	**10**

Doc. 7 *Valeur du quotient de réaction dans l'état final $Q_{r,f}$ pour les mélanges des béchers A, B et C.*

Dans les béchers B et C, on constate également que **[Doc. 7]** :

$$Q_{r,f} = Q_{r,éq} = K = 10$$

Ce résultat est général **[Doc. 8]** :

Doc. 8 *Comme en chimie, un système mécanique évolue spontanément vers un état d'équilibre.*

Au cours d'une évolution spontanée, le quotient de réaction Q_r tend vers K et, à l'état final : $Q_{r,f} = Q_{r,éq} = K$.

Un système chimique évolue donc spontanément vers l'état d'équilibre.

En pratique, cette évolution n'est observée que si la vitesse de la réaction mise en jeu est suffisante (voir *rechercher et expérimenter*, page 206).

2.2 Évolution du système dans le sens direct

Les calculs effectués dans le paragraphe précédent ont montré que dans le bécher *A* :

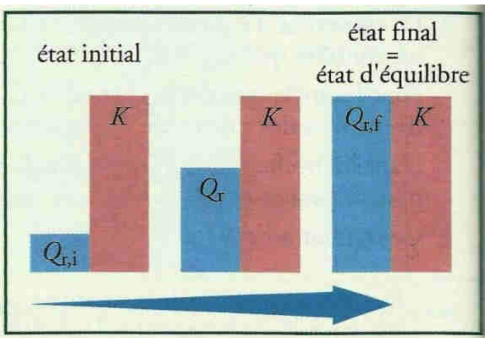
$$\frac{[HCO_2^-]_{\text{éq}}}{[HCO_2H]_{\text{éq}}} > \frac{[HCO_2^-]_i}{[HCO_2H]_i} \text{ : le rapport } \frac{[HCO_2^-]}{[HCO_2H]} \text{ a augmenté.}$$

Des ions formiate se sont donc formés, alors que des molécules d'acide formique ont disparu : le système *A* a donc évolué **dans le sens direct de l'équation de la réaction** :

$$CH_3CO_2^- \text{ (aq)} + HCO_2H \text{ (aq)} = CH_3CO_2H \text{ (aq)} + HCO_2^- \text{ (aq)}$$

Au cours de l'évolution du système *A* dans le sens direct de l'équation de la réaction **[Doc. 9]** :

Q_r a augmenté de $Q_{r,i} = 1$ à $Q_{r,f} = Q_{r,\text{éq}} = K = 10$



Doc. 9 *Évolution du quotient de réaction au cours de la transformation dans le sens direct.*

2.3 Évolution du système dans le sens inverse

Les calculs effectués dans le paragraphe précédent ont montré que dans le bécher ***B*** :

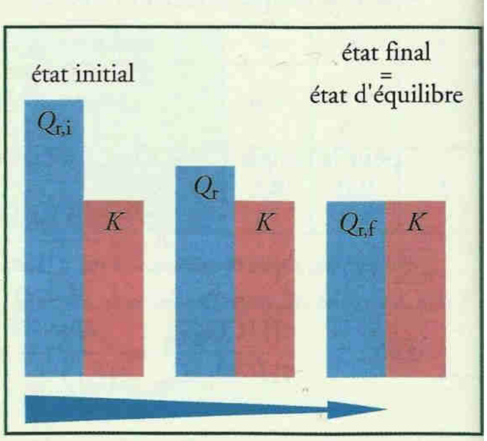
$$\frac{[HCO_2^-]_{\text{éq}}}{[HCO_2H]_{\text{éq}}} < \frac{[HCO_2^-]_i}{[HCO_2H]_i} \text{ : le rapport } \frac{[HCO_2^-]}{[HCO_2H]} \text{ a diminué.}$$

Des ions formiate ont donc disparu alors que des molécules d'acide formique se sont formées : le système *B* a donc évolué **dans le sens inverse de l'équation de la réaction** :

$$CH_3CO_2^- \text{ (aq)} + HCO_2H \text{ (aq)} = CH_3CO_2H \text{ (aq)} + HCO_2^- \text{ (aq)}$$

Au cours de l'évolution du système *B* dans le sens inverse de l'équation de la réaction **[Doc. 10]** :

Q_r a diminué de $Q_{r,i} = 40$ à $Q_{r,f} = Q_{r,\text{éq}} = K = 10$.



Doc. 10 *Évolution du quotient de réaction au cours de la transformation dans le sens inverse.*

2.4 Conclusion : critère d'évolution spontanée

Les résultats obtenus dans les paragraphes précédents se généralisent :

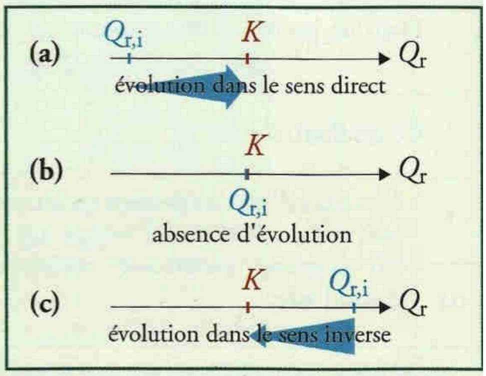
• Si le quotient de réaction initial est égal à la constante d'équilibre, soit $Q_{r,i} = K$, le système est déjà à l'équilibre et aucune évolution spontanée n'est possible.

• Lorsque le quotient de réaction initial est différent de la constante d'équilibre, soit $Q_{r,i} \neq K$, le système évolue spontanément vers un état d'équilibre :

– si $Q_{r,i} < K$, le système évolue dans le sens direct de l'équation de la réaction ;

– si $Q_{r,i} > K$, le système évolue dans le sens inverse de l'équation de la réaction.

Ce critère d'évolution permet, lorsqu'on connaît la composition du système dans l'état initial, de prévoir le sens d'évolution spontanée du système à température constante **[Doc. 11]**.



Doc. 11 *Q_r augmente (a), ne varie pas (b) ou diminue (c) pour atteindre la valeur de K.*

> Pour s'entraîner : Ex. 6

3. Comment appliquer le critère d'évolution ?

3.1 Réactions acido-basiques

Dans les *travaux pratiques*, paragraphe 2.1, page 207, on étudie l'évolution d'un système chimique constitué par un mélange de solutions d'acide acétique CH_3CO_2H (aq), d'ions acétate $CH_3CO_2^-$ (aq), d'ammoniac NH_3 (aq) et d'ions ammonium NH_4^+ (aq).

Ce système peut être le siège d'une réaction d'équation :

$$CH_3CO_2H\,(aq) + NH_3\,(aq) = CH_3CO_2^-\,(aq) + NH_4^+\,(aq)$$

La constante d'équilibre associée à cette équation vaut **[Doc. 12]** :

$$K = \frac{[CH_3CO_2^-]_{éq}.[NH_4^+]_{éq}}{[CH_3CO_2H]_{éq}.[NH_3]_{éq}} = \frac{K_{A_1}}{K_{A_2}} = \mathbf{2{,}5\times10^4}$$

Si l'on considère un système initial tel que **[Doc. 13]** :

$$\frac{[CH_3CO_2^-]_i}{[CH_3CO_2H]_i} = \frac{C.V_2}{C.V_1} = 1{,}0 \quad \text{et} \quad \frac{[NH_3]_i}{[NH_4^+]_i} = \frac{C'.V_3}{C'.V_4} = 2{,}0$$

le quotient de réaction $Q_{r,i}$ à l'état initial vaut :

$$Q_{r,i} = \frac{[CH_3CO_2^-]_i.[NH_4^+]_i}{[CH_3CO_2H]_i.[NH_3]_i} = 0{,}50 \quad \text{soit :} \quad Q_{r,i} < K$$

On peut donc prévoir une évolution du système dans le sens direct de l'équation de la réaction.

$$K_{A_1} = \frac{[CH_3CO_2^-]_{éq}.[H_3O^+]_{éq}}{[CH_3CO_2H]_{éq}} = 10^{-4,8}$$

$$K_{A_2} = \frac{[NH_3]_{éq}.[H_3O^+]_{éq}}{[NH_4^+]_{éq}} = 10^{-9,2}$$

Doc. 12 *Constantes d'acidité, à 25 °C, des couples acide/base mis en jeu.*

	Concentration (mol . L⁻¹)	Volume (mL)
CH_3CO_2H (aq)	$C = 0{,}010$	$V_1 = 10{,}0$
Na^+ (aq) + $CH_3CO_2^-$ (aq)	$C = 0{,}010$	$V_2 = 10{,}0$
NH_3 (aq)	$C' = 0{,}025$	$V_3 = 20{,}0$
NH_4^+ (aq) + Cl^- (aq)	$C' = 0{,}025$	$V_4 = 10{,}0$

Doc. 13 *Valeurs des concentrations et des volumes des solutions du mélange acido-basique (travaux pratiques, page 207).*

3.2 Réactions d'oxydoréduction

Le paragraphe 2.2, page 207, des *travaux pratiques*, est consacré à l'étude de l'évolution d'un système chimique constitué par un mélange de poudre de cuivre Cu (s) et de solutions d'ions cuivre (II) Cu^{2+} (aq), d'ions fer (II) Fe^{2+} (aq) et d'ions fer (III) Fe^{3+} (aq).

L'équation de la réaction susceptible de se produire s'écrit **[Doc. 14]** :

$$Cu\,(s) + 2\,Fe^{3+}\,(aq) = Cu^{2+}\,(aq) + 2\,Fe^{2+}\,(aq)$$

La constante d'équilibre associée à cette équation vaut, d'après les tables :

$$K = \frac{[Fe^{2+}]^2_{éq}.[Cu^{2+}]_{éq}}{[Fe^{3+}]^2_{éq}} = \mathbf{3{,}8\times10^{40}}$$

Pour un système initial tel que **[Doc. 15]** :

$$[Fe^{3+}]_i = 4{,}0\times10^{-2}\ mol.L^{-1}$$
$$[Fe^{2+}]_i = 2{,}0\times10^{-3}\ mol.L^{-1}$$
$$[Cu^{2+}]_i = 4{,}0\times10^{-2}\ mol.L^{-1}$$

le quotient de réaction $Q_{r,i}$ dans l'état initial vaut :

$$Q_{r,i} = \frac{[Fe^{2+}]^2_i.[Cu^{2+}]_i}{[Fe^{3+}]^2_i} = 1{,}0\times10^{-4} \quad \text{soit :} \quad Q_{r,i} < K$$

On peut donc prévoir une évolution du système dans le sens direct de l'équation de la réaction.

$$\mathbf{Cu\,(s) = Cu^{2+}\,(aq) + 2\,e^-}$$
$$\mathbf{2\times[Fe^{3+}\,(aq) + e^- = Fe^{2+}\,(aq)]}$$
$$\mathbf{Cu\,(s) + 2\,Fe^{3+}\,(aq) = Cu^{2+}\,(aq) + 2\,Fe^{2+}\,(aq)}$$

Doc. 14 *Demi-équations d'oxydoréduction relatives aux couples oxydant / réducteur mis en jeu.*

	Concentration (mol . L⁻¹)	Volume (mL)
Cu^{2+} (aq) + SO_4^{2-} (aq)	$C_1 = 0{,}10$	$V_1 = 20{,}0$
2 Fe^{3+} (aq) + 3 SO_4^{2-} (aq)	$C_2 = 0{,}050$	$V_2 = 20{,}0$
Fe^{2+} (aq) + SO_4^{2-} (aq)	$C_3 = 0{,}010$	$V_3 = 10{,}0$

Doc. 15 *Valeurs des concentrations et des volumes des solutions du mélange d'oxydoréduction (TP, page 207).*

> *Pour s'entraîner : Ex. 8*

Exercices du chapitre Chimie 9 : Évolution spontanée d'un système

Les équations des réactions seront écrites avec les nombres entiers les plus petits possibles.

Toutes les constantes d'équilibre sont données à 25 °C.

Applications directes

Définir un quotient de réaction

(§ 1 du cours)

2. Exprimer le quotient d'une réaction

(voir les difficultés du chapitre)

1. Écrire l'équation d'une réaction mettant en jeu les couples acido-basiques suivants, puis donner l'expression du quotient de réaction correspondant :

$$C_6H_5CO_2H\ (aq)\ /\ C_6H_5CO_2^-\ (aq) \quad \text{et} \quad H_3O^+\ (aq)\ /\ H_2O\ (\ell)$$

2. Après avoir écrit les demi-équations d'oxydoréduction, écrire une équation de la réaction mettant en jeu les couples suivants, puis donner l'expression du quotient de réaction correspondant :

a. Hg^{2+} (aq) / Hg_2^{2+} (aq) et $S_2O_8^{2-}$ (aq) / SO_4^{2-} (aq)

b. IO_3^-(aq) / I_2 (aq) et I_2 (aq) / I^- (aq).

3. Calculer un quotient de réaction

Soit une solution contenant du diiode I_2, des ions iodure I^-, thiosulfate $S_2O_3^{2-}$ et tétrathionate $S_4O_6^{2-}$. Ce système peut être le siège d'une réaction d'équation :

$$I_2\ (aq) + 2\ S_2O_3^{2-}\ (aq) = 2\ I^-\ (aq) + S_4O_6^{2-}\ (aq)$$

Les concentrations apportées valent :

$[I_2]_i = 0{,}20\ mol.L^{-1}$; $[S_2O_3^{2-}]_i = 0{,}30\ mol.L^{-1}$;

$[I^-]_i = 0{,}50\ mol.L^{-1}$; $[S_4O_6^{2-}]_i = 0{,}020\ mol.L^{-1}$.

1. Donner l'expression littérale du quotient de réaction correspondant.

2. Calculer sa valeur :

a. dans l'état initial du système ;

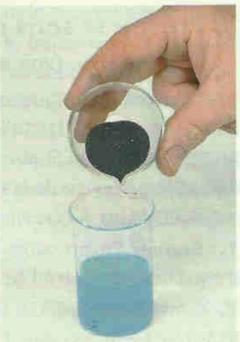
b. dans l'état du système en cours d'évolution tel que :

$$[I_2] = 0{,}15\ mol.L^{-1}$$

4. Déterminer un quotient de réaction

Le métal fer réagit avec les ions cuivre (II) pour donner du cuivre métallique et des ions fer (II).

On introduit une masse $m = 0{,}89$ g de limaille de fer dans un volume $V = 500{,}0$ mL d'une solution de sulfate de cuivre (II) de concentration $C = 0{,}050\ mol.L^{-1}$ et on agite.



1. Écrire l'équation de la réaction qui se produit.

2. En déduire l'expression du quotient de réaction correspondant.

3. Déterminer sa valeur :

a. dans l'état initial du système considéré ;

b. lorsque l'avancement de la réaction vaut 10 mmol.

5. Exprimer un quotient de réaction

Soit un système obtenu en mélangeant :

- V_1 = 15,0 mL d'une solution d'ions formiate HCO_2^- de concentration : $C_1 = 0{,}10\ mol.L^{-1}$;
- V_2 = 15,0 mL d'une solution d'acide nitreux HNO_2 de concentration : $C_2 = 0{,}20\ mol.L^{-1}$;
- V_3 = 10,0 mL d'une solution d'acide formique HCO_2H de concentration : $C_3 = 0{,}10\ mol.L^{-1}$;
- V_4 = 10,0 mL d'une solution contenant des ions nitrite NO_2^- de concentration : $C_4 = 0{,}10\ mol.L^{-1}$.

On considère la réaction acido-basique d'équation :

$$HCO_2^-\ (aq) + HNO_2\ (aq) = HCO_2H\ (aq) + NO_2^-\ (aq)$$

1. Déterminer les concentrations initiales des espèces dans le mélange avant toute évolution.

2. Donner l'expression du quotient de réaction.

3. Calculer sa valeur :

a. dans l'état initial du système ;

b. dans l'état du système en cours d'évolution pour lequel :

$$[HCO_2^-] = 0{,}020\ mol.L^{-1}$$

Prévoir le sens d'évolution d'un système

(§ 2 du cours)

6. Déterminer le sens d'une transformation

Soit un système contenant de l'ammoniac NH_3, des ions ammonium NH_4^+, de l'acide formique HCO_2H et des ions formiate HCO_2^-.

Ce système peut être le siège de la réaction d'équation :

$$HCO_2H\ (aq) + NH_3\ (aq) = HCO_2^-\ (aq) + NH_4^+\ (aq)$$

La constante d'équilibre associée à l'équation vaut $K = 3{,}5 \times 10^{-6}$.

La composition initiale du système est :

$[HCO_2H]_i = 0{,}015\ mol.L^{-1}$; $[NH_3]_i = 0{,}005\ mol.L^{-1}$;

$[HCO_2^-]_i = 0{,}005\ mol.L^{-1}$; $[NH_4^+]_i = 0{,}010\ mol.L^{-1}$.

1. Donner l'expression littérale du quotient de réaction.

2. Calculer sa valeur dans l'état initial du système.

3. En déduire dans quel sens a lieu la transformation.

7. Prévoir le sens d'une réaction acido-basique

Un système chimique est constitué d'aniline $C_6H_5NH_2$, d'ions anilinium $C_6H_5NH_3^+$, d'ions propanoate $C_2H_5CO_2^-$ et d'acide propanoïque $C_2H_5CO_2H$.

Il peut être le siège de la réaction d'équation :

$$C_2H_5CO_2^-\ (aq) + C_6H_5NH_3^+\ (aq) = C_2H_5CO_2H\ (aq) + C_6H_5NH_2\ (aq)$$

1. Donner l'expression littérale puis la valeur de la constante d'équilibre associée à l'équation de réaction donnée ci-dessus.

2. Comment va évoluer le système de composition :

$[C_6H_5NH_3^+]_i = 0{,}200\ mol.L^{-1}$;

$[C_6H_5NH_2]_i = 1{,}0 \times 10^{-2}\ mol.L^{-1}$;

$[C_2H_5CO_2H]_i = 0{,}100\ mol.L^{-1}$;

$[C_2H_5CO_2^-]_i = 1{,}0 \times 10^{-2}\ mol.L^{-1}$.

Données :

$pK_A\ (C_2H_5CO_2H\ /\ C_2H_5CO_2^-) = pK_{A_1} = 4{,}8$

$pK_A\ (C_6H_5NH_3^+\ /\ C_6H_5NH_2) = pK_{A_2} = 4{,}5$.

8. Prévoir le sens d'une réaction d'oxydoréduction

Un système contenant des ions plomb (II) Pb^{2+} et argent Ag^+, du plomb et de l'argent métalliques, peut être le siège de la réaction d'équation :

$$2\ Ag^+\ (aq) + Pb\ (s) = 2\ Ag\ (s) + Pb^{2+}\ (aq)$$

1. Donner l'expression littérale du quotient de réaction correspondant.

2. La constante d'équilibre de cette réaction vaut 3×10^{31}.

Un système S est obtenu en introduisant dans de l'eau distillée de façon à obtenir $V = 100{,}0$ mL de solution :

- $n_1 = 1{,}2$ mmol d'ions plomb (II) ;
- $n_2 = 2{,}0$ mmol de plomb métallique ;
- $n_3 = 1{,}0$ mmol d'ions argent ;
- $n_4 = 0{,}10$ mmol d'argent métallique.

Dans quel sens va évoluer S ?

Utilisation des acquis

9. À l'état de traces

On considère la réaction d'équation :

$$2\ Ag^+\ (aq) + Cu\ (s) = 2\ Ag\ (s) + Cu^{2+}\ (aq)$$

La constante d'équilibre associée vaut $K = 2{,}2 \times 10^{15}$.

Un bécher contient un volume $V_1 = 20$ mL de solution de nitrate d'argent de concentration $C_1 = 1{,}0 \times 10^{-1}\ mol.L^{-1}$. On ajoute $V_2 = 20$ mL de solution de nitrate de cuivre (II) de concentration $C_2 = 5{,}0 \times 10^{-2}\ mol.L^{-1}$. On obtient une solution dans laquelle coexistent les ions Ag^+, Cu^{2+} et NO_3^-.

1. Calculer les concentrations initiales $[Ag^+]_i$ et $[Cu^{2+}]_i$.

2. On plonge ensuite dans le bécher un fil de cuivre et un fil d'argent.

a. Écrire l'expression littérale du quotient de réaction associé à la réaction.

b. Calculer sa valeur à l'état initial.

c. Dans quel sens le système évolue-t-il ?

d. Quelle observation expérimentale devrait confirmer l'hypothèse ?

e. Le cuivre est en excès. Lorsque le système a atteint son état d'équilibre, $[Cu^{2+}]_{éq} = 5{,}0 \times 10^{-2}$ mol.L^{-1}.
Montrer que les ions Ag^+ sont à l'état de traces en calculant leur concentration. SOS

f. Conclure sur le caractère de la transformation.

D'après bac, Polynésie, 2003

10. Utilisation de l'avancement

Un système chimique contient de l'acide hypochloreux HOCl et de l'hydroxylamine NH_2OH. Il contient aussi des ions hypochlorite ClO^- et hydroxylammonium NH_3OH^+ et peut être le siège de la réaction acido-basique d'équation :

$$HOCl\ (aq) + NH_2OH\ (aq) = ClO^-\ (aq) + NH_3OH^+\ (aq)$$

1. Donner l'expression littérale puis la valeur de la constante d'équilibre associée à l'équation de cette réaction.

2. Comment va évoluer le système dont la composition initiale est donnée ci-dessous :
$[HOCl]_i = 0{,}010$ mol.L^{-1} ; $[ClO^-]_i = 0{,}25$ mol.L^{-1} ;
$[NH_2OH]_i = 0{,}0050$ mol.L^{-1} ; $[NH_3OH^+]_i = 0{,}020$ mol.L^{-1}.

3. a. Répondre à la même question, pour un volume total $V = 100$ mL, avec la composition initiale suivante :
$[HOCl]_i = 0{,}100$ mol.L^{-1} ; $[ClO^-]_i = 0{,}0050$ mol.L^{-1} ;
$[NH_2OH]_i = 0{,}050$ mol.L^{-1} ; $[NH_3OH^+]_i = 0{,}010$ mol.L^{-1}.

b. Établir un tableau d'avancement.

c. En déduire l'expression du quotient de réaction en fonction de l'avancement x.

d. Calculer $x_{éq}$.

Données :
$pK_A\ (HOCl\ /\ ClO^-) = pK_A = 7{,}5$;
$pK_A\ (NH_3OH^+\ /\ NH_2OH) = pK'_A = 6{,}1$.

11. Calcul du pH à l'équilibre*

On introduit dans un erlenmeyer :
– $V_1 = 25{,}0$ mL d'acide propanoïque $C_2H_5CO_2H$ (aq) de concentration : $C_1 = 1{,}0 \times 10^{-2}$ mol.L^{-1} ;
– $V_2 = 25{,}0$ mL de propanoate de sodium Na^+ (aq) + $C_2H_5CO_2^-$ (aq) de concentration : $C_2 = 2{,}5 \times 10^{-2}$ mol.L^{-1} ;
– $V_3 = 30{,}0$ mL de solution de chlorure d'hydroxylammonium NH_3OH^+ (aq) + Cl^- (aq), de concentration : $C_3 = 1{,}5 \times 10^{-2}$ mol.L^{-1} ;
– $V_4 = 20{,}0$ mL d'hydroxylamine NH_2OH (aq) de concentration : $C_4 = 1{,}0 \times 10^{-2}$ mol.L^{-1}.

1. Quelle est la nature de la réaction qui peut se produire ? Écrire son équation en considérant que l'acide propanoïque est un réactif.

2. Exprimer et calculer la constante d'équilibre de cette réaction.

3. Déterminer la valeur du quotient de réaction dans l'état initial de ce système. Comment évolue-t-il ? SOS

4. Calculer $x_{éq}$. SOS

5. Que vaut alors le pH de la solution ? SOS

Données : $pK_A\ (C_2H_5CO_2H\ /\ C_2H_5CO_2^-) = pK_{A_1} = 4{,}8$;
$pK_A\ (NH_3OH^+\ /\ NH_2OH) = pK_{A_2} = 6{,}1$.

12. Calcul de l'avancement à l'équilibre

On introduit de la grenaille de plomb et d'étain dans une solution obtenue en mélangeant :
– $V_1 = 20{,}0$ mL d'une solution de nitrate de plomb (II), Pb^{2+} (aq) + 2 NO_3^- (aq), de concentration $C_1 = 4{,}0 \times 10^{-3}$ mol.L^{-1} ;
– $V_2 = 80{,}0$ mL d'une solution de chlorure d'étain (II), Sn^{2+} (aq) + 2 Cl^- (aq), de concentration $C_2 = 1{,}0 \times 10^{-3}$ mol.L^{-1}.

1. De quelle nature est la réaction qui peut se produire ? Écrire son équation en considérant le métal étain comme réactif.

2. La constante d'équilibre associée à cette équation vaut $K' = 2{,}18$. Comment va évoluer le système considéré ?

3. Déterminer la valeur de l'avancement à l'équilibre. SOS

13. Réaction d'oxydoréduction

Soit un système obtenu en mélangeant :
– $V_1 = 5{,}0$ mL d'une solution de sulfate de fer (III), 2 Fe^{3+} (aq) + 3 SO_4^{2-} (aq), de concentration $C_1 = 10{,}0$ mmol.L^{-1},
– $V_2 = 10{,}0$ mL de solution de sulfate de fer (II), Fe^{2+} (aq) + SO_4^{2-} (aq), de concentration $C_2 = 10{,}0$ mmol.L^{-1},
– $V_3 = 10{,}0$ mL d'une solution de diiode, I_2 (aq), de concentration $C_3 = 2{,}00$ mmol.L^{-1},
– $V_4 = 10{,}0$ mL d'une solution d'iodure de potassium, K^+ (aq) + I^- (aq), de concentration $C_4 = 200$ mmol.L^{-1}.

1. Quelle est la nature de la réaction qui peut se produire ? Écrire son équation en considérant I_2 (aq) comme un produit.

2. Donner l'expression du quotient de réaction correspondant.

3. Déterminer la valeur du quotient de réaction $Q_{r,i}$ dans l'état initial. SOS

4. La constante d'équilibre correspondante vaut $K = 1{,}2 \times 10^5$. Comment va évoluer le système considéré ?

Données : couples mis en jeu :
Fe^{3+} (aq) / Fe^{2+} (aq) ; I_2 (aq) / I^- (aq).

14. Régulation du pH de l'eau d'une piscine*

L'acide chlorhydrique et l'hypochlorite de sodium sont utilisés dans les piscines (en milieu beaucoup plus acide que l'eau de la piscine, les ions hypochlorite et chlorure réagissent et donnent un dégagement de dichlore, gaz toxique).
L'acide chlorhydrique régule l'acidité ou le pH, tandis que l'hypochlorite de sodium désinfecte. Tous deux constituent des garanties pour notre santé. Non seulement l'eau de la piscine est désinfectée mais, en plus, l'hygiène et la propreté des conduites et des filtres sont maintenues sur l'ensemble de son parcours.

L'hypochlorite de sodium est le désinfectant le plus utilisé.
La régulation du pH est essentielle dans le traitement de l'eau des piscines. En permanence analysé grâce à une sonde, puis corrigé par une pompe (par injection de produit correcteur), le pH est maintenu automatiquement à son niveau idéal (7,2 – 7,6).

1. Lors d'un contrôle de pH, la sonde mesure la valeur pH = 8,5. Le pH de cette eau, plus élevé que celui de l'humeur aqueuse de l'œil humain, est responsable de l'irritation des yeux. À ce pH, indiquer l'espèce prédominante du couple $HClO\ /ClO^-$.

2. Calculer le rapport des concentrations en ions hypochlorite et en acide hypochloreux lors de ce contrôle (on ne cherchera pas à déterminer ces deux concentrations).

3. Pour rétablir la valeur du pH au niveau « idéal », la pompe injecte 0,10 mol d'acide chlorhydrique dans l'eau de la piscine, sans variation notable du volume V de l'eau contenue dans la piscine. L'équation de la réaction s'écrit :

$$ClO^-\ (aq) + H_3O^+\ (aq) = HClO\ (aq) + H_2O\ (\ell).$$

Exprimer sa constante d'équilibre K en fonction de K_A. La calculer.

4. L'état initial du système est défini ainsi :
– le volume de l'eau de la piscine est $V = 1{,}0 \times 10^5$ L ;
– on introduit 0,10 mol d'ions H_3O^+ par ajout d'acide chlorhydrique ;
– le rapport $[ClO^-]_i\ /\ [HClO]_i$ est égal à celui calculé.

a. Calculer la concentration molaire effective initiale en ions H_3O^+ notée $[H_3O^+]_i$.

b. Calculer le quotient de réaction initial $Q_{r,i}$.

c. En appliquant le critère d'évolution spontanée, donner le sens d'évolution de la réaction.

d. À partir de l'expression de la constante d'acidité K_A et du rapport $[ClO^-]_i\ /\ [HClO]_i$ calculé, montrer que le pH de l'eau de la piscine diminue.

Données : couple acide/base :
acide hypochloreux HClO / ion hypochlorite ClO^- : $pK_A = 7{,}5$.

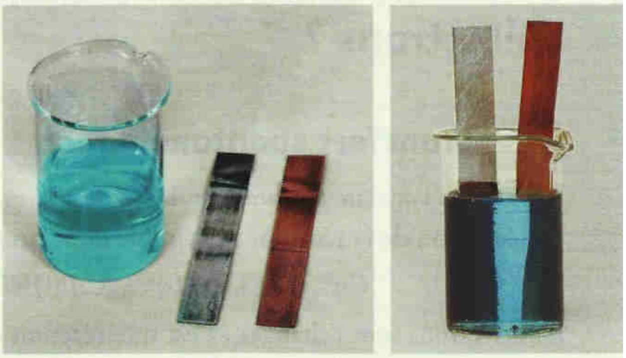
D'après bac, France métropolitaine, septembre 2005

Chimie 10 : Les piles

Activités préparatoires

A. Réaction d'oxydoréduction entre espèces chimiques au contact

Plonger une lame de cuivre et une lame de zinc fraîchement décapées dans une solution de sulfate de cuivre (II), $Cu^{2+}(aq) + SO_4^{2-}(aq)$, de concentration $C = 0{,}10$ mol . L⁻¹ et de sulfate de zinc (II), $Zn^{2+}(aq) + SO_4^{2-}(aq)$, de même concentration C. Laisser évoluer quelques instants, puis observer le système **[Doc. 1]**.



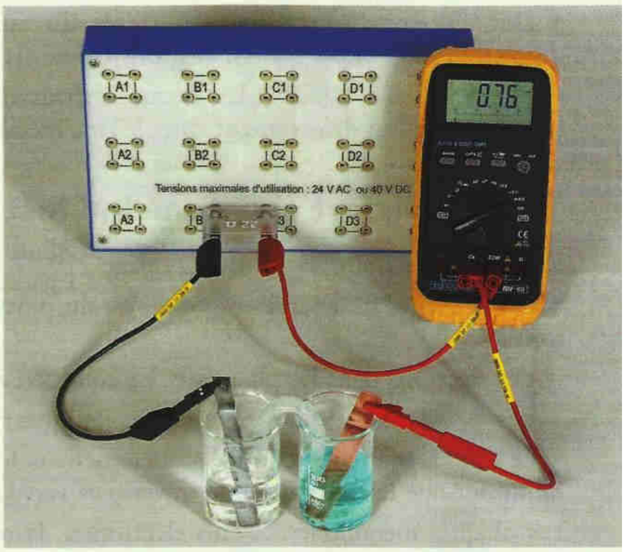
Doc. 1 *Évolution d'un système mettant en présence des ions $Cu^{2+}(aq)$, $Zn^{2+}(aq)$, $SO_4^{2-}(aq)$, les métaux zinc et cuivre et des molécules d'eau.*

1. *Les couples $Cu^{2+}(aq) / Cu(s)$ et $Zn^{2+}(aq) / Zn(s)$ sont mis en jeu. Écrire l'équation de la réaction qui peut se produire entre les ions cuivre (II) et le zinc métallique. Pourquoi est-ce une réaction d'oxydoréduction ?*
2. *Déterminer la valeur initiale du quotient de réaction.*
3. *À 25 °C, la constante d'équilibre K associée à l'équation de réaction vaut $K = 1{,}9 \times 10^{37}$. Quel est le sens d'évolution spontanée du système considéré ?*
4. *Les observations faites sont-elles en accord avec le sens d'évolution prévu ?*
5. *Où se fait le transfert d'électrons lors de cette réaction d'oxydoréduction ?*

> **Voir § 1.1 du cours, p. 220**

B. Réaction d'oxydoréduction avec espèces chimiques séparées

- Dans un bécher A, introduire 50 mL d'une solution de sulfate de cuivre (II), $Cu^{2+}(aq) + SO_4^{2-}(aq)$, de concentration $C = 0{,}10$ mol . L⁻¹ et une plaque de cuivre munie d'une pince crocodile.
- Dans un bécher B, introduire 50 mL d'une solution de sulfate de zinc (II), $Zn^{2+}(aq) + SO_4^{2-}(aq)$, de concentration $V = 0{,}10$ mol . L⁻¹ et une plaque de zinc munie d'une pince crocodile.
- Relier les solutions des deux béchers à l'aide d'un tube en U retourné rempli d'une solution aqueuse gélifiée* de nitrate d'ammonium, $NH_4^+(aq) + NO_3^-(aq)$.
- Brancher en série, entre les deux plaques, une résistance et un ampèremètre. Observer **[Doc. 2]**.



Doc. 2 *L'ampèremètre montre qu'un courant traverse ce circuit. Il indique l'intensité et le sens de ce courant.*

1. *Quels sont les différents porteurs de charge responsables du passage du courant dans ce circuit ?*
2. *Quel est le sens du courant électrique dans l'ampèremètre ? En déduire le sens de déplacement des différents porteurs de charge.*
3. *Que se passe-t-il : aux interfaces métal-solution ? dans les plaques ?*
4. *Comparer l'évolution spontanée de ce système et celle du système de l'activité préparatoire A. Conclure.*

> **Voir § 1.2 du cours, p. 220**

Qu'est-ce qu'une pile et comment fonctionne-t-elle ?

Chimie 10 : Les piles

1. Comment réaliser un transfert spontané d'électrons ?

1.1 Transfert spontané direct

Exploitons l'*activité préparatoire A*, page 219.

- L'équation de la réaction susceptible de se produire s'écrit :

$$Cu^{2+}\ (aq) + Zn\ (s) \ = \ Cu\ (s) + Zn^{2+}\ (aq)$$

Des électrons sont échangés : c'est une réaction d'oxydoréduction **[Doc. 1]**.

- Le système initial contient du cuivre et du zinc métalliques et les cations correspondants, tels que : $[Cu^{2+}]_i = C = [Zn^{2+}]_i = 0{,}10\ mol.L^{-1}$.

D'où la valeur initiale du quotient de réaction :

$$Q_{r,i} = \frac{[Zn^{2+}]_i}{[Cu^{2+}]_i} = 1{,}0$$

- Le quotient de réaction initial $Q_{r,i}$ est inférieur à la constante d'équilibre K ($K = 1{,}9 \times 10^{37}$) : on prévoit une évolution dans le sens direct de l'équation de la réaction **[Doc. 2]**.
- Du cuivre métallique se dépose sur la lame de zinc, ce qui est en accord avec le sens d'évolution spontanée prévu **[Doc. 3]**.
- Des électrons sont donc transférés du zinc métallique, réducteur du couple Zn^{2+} (aq) / Zn (s), aux ions cuivre (II), oxydant du couple Cu^{2+} (aq) / Cu (s) **[Doc. 1]**. Les électrons n'existant pas en solution aqueuse, ce transfert se fait **directement** entre le zinc métallique et les ions cuivre (II).

1.2 Transfert spontané indirect

Exploitons l'*activité préparatoire B*, page 219.

- Les porteurs de charge responsables du passage du courant électrique sont :

– des électrons dans les plaques et les conducteurs métalliques ;

– des ions dans les solutions aqueuses ioniques.

- Le sens de branchement de l'ampèremètre et le signe de la valeur affichée montrent que le courant qui le traverse va vers la plaque de zinc.

Les plaques métalliques, les fils électriques, la résistance et l'ampèremètre sont parcourus par des électrons qui se déplacent en sens inverse du courant, et donc de la plaque de zinc vers celle de cuivre **[Doc. 4]**.

Les solutions aqueuses ioniques de sulfate de cuivre (II), de sulfate de zinc (II) et de nitrate d'ammonium sont le siège d'un déplacement d'ions **[Doc. 4]** :

– les cations Cu^{2+}, Zn^{2+} et NH_4^+ se déplacent dans le sens du courant ;

– les anions SO_4^{2-} et NO_3^- se déplacent en sens inverse.

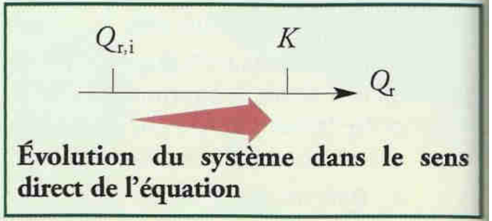
- Les électrons n'existent pas en solution aqueuse : il y a donc changement de la nature des porteurs de charges à l'interface métal-solution.

Les électrons qui partent de la plaque de zinc sont libérés par la réaction d'oxydation du zinc métallique selon :

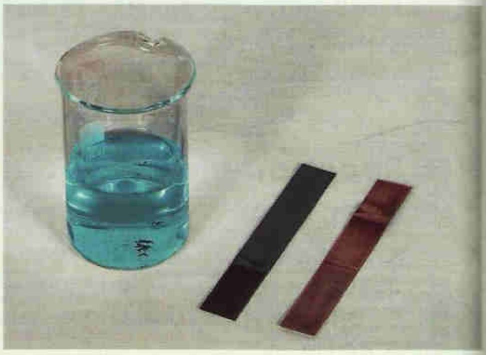
$$Zn\ (s) \ = \ Zn^{2+}\ (aq) + 2\ e^-$$

$$\begin{array}{lcll} Zn\ (s) & = & Zn^{2+}\ (aq) & +\ 2\ e^- \\ Cu^{2+}\ (aq) + 2\ e^- & = & Cu\ (s) & \end{array}$$

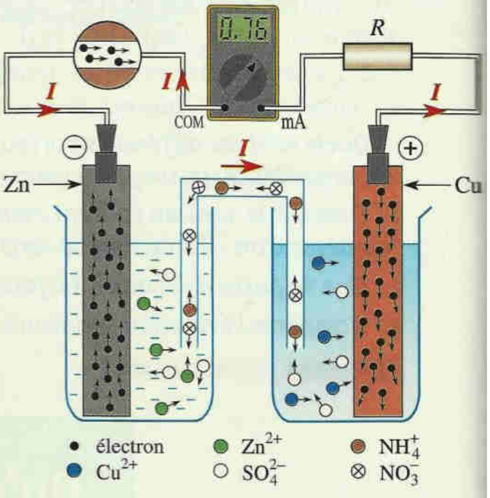
Doc. 1 *La réaction entre le zinc et les ions cuivre (II) est une réaction d'oxydoréduction. Les demi-équations électroniques mettent en jeu les électrons échangés lors de la réaction.*



Doc. 2 *$Q_{r,i} < K$: le système évolue dans le sens de la formation de cuivre métallique et d'ions zinc (II).*



Doc. 3 *Le zinc se recouvre d'un dépôt rouge de cuivre métallique : la réaction a lieu à l'interface entre la solution contenant les ions cuivre (II) et le métal zinc.*



Doc. 4 *Nature et sens de déplacement des différents porteurs de charge dans le circuit.*

Les électrons qui arrivent dans la plaque de cuivre ne peuvent pas s'accumuler dans la plaque et sont consommés à l'interface métal-solution par la réduction des ions cuivre (II) en métal cuivre selon :

$$Cu^{2+}\ (aq) + 2\ e^- \ =\ Cu\ (s)$$

- Ces réactions d'oxydation et de réduction ont lieu simultanément ; leur bilan a pour équation :

$$Cu^{2+}\ (aq) + Zn\ (s)\ =\ Cu\ (s) + Zn^{2+}\ (aq)$$

Il y a donc eu transfert spontané d'électrons du zinc métallique vers les ions cuivre (II) **de façon indirecte** par l'intermédiaire du circuit extérieur.

Le sens d'évolution de ce système est le même que celui du système obtenu en mélangeant toutes les espèces des couples mis en jeu :

$$Zn^{2+}\ (aq)\ /\ Zn\ (s) \quad \text{et} \quad Cu^{2+}\ (aq)\ /\ Cu\ (s)$$

Un transfert spontané d'électrons peut se produire entre les espèces chimiques de deux couples oxydant / réducteur, que ces deux couples soient mélangés ou séparés mais reliés par un circuit électrique.

> ***Pour s'entraîner : Ex. 1***

2. Comment réaliser une pile ?

2.1 Constitution d'une pile

Activité 1

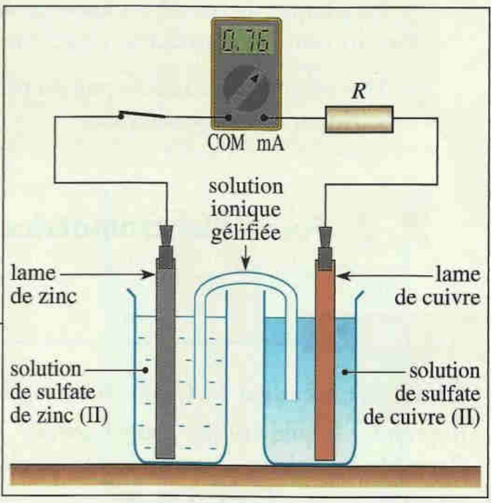
De quoi est constitué un générateur électrochimique ?

- Réaliser le montage présenté au ***document 5***.
- Fermer l'interrupteur et observer ***[Doc. 5]***.
- Retirer le tube en U et observer : l'ampèremètre donne une indication nulle.
- Replacer le tube en U puis retirer une des plaques métalliques et observer : l'ampèremètre donne une indication nulle.

1. Quel est le générateur dans ce circuit ?

2. Quelles conversions d'énergie réalise-t-il ?

3. Quel est le rôle de la solution ionique gélifiée ?


0.76
R
COM mA
solution ionique gélifiée
lame de zinc
lame de cuivre
solution de sulfate de zinc (II)
solution de sulfate de cuivre (II)

Doc. 5 *Un courant traverse le circuit lorsque l'interrupteur est fermé.*

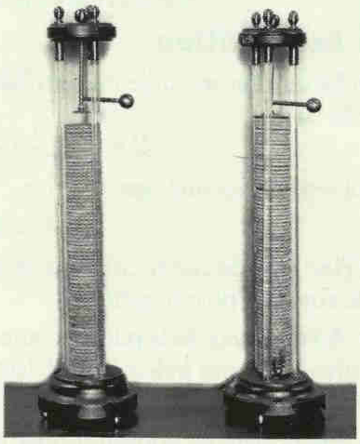
> Exploitation

- Un courant électrique ne traverse le circuit que si chacune des plaques métalliques plonge dans la solution contenant l'oxydant conjugué de ce métal et si le tube en U rempli de solution ionique gélifiée, constituant le **pont salin**, est en contact avec les deux solutions.

L'ensemble formé par deux métaux plongeant chacun dans une solution contenant leur oxydant conjugué constitue un générateur dit pile, lorsque les deux solutions sont reliées par un pont salin.

- Ce système est le siège d'une transformation chimique qui est globalement décrite par la réaction se déroulant dans le sens direct de l'équation :

$$Cu^{2+}\ (aq) + Zn\ (s)\ =\ Cu\ (s) + Zn^{2+}\ (aq)$$



Doc. 6 *Le premier générateur conçu par le physicien italien Alessandro Volta. était constitué d'un empilement alterné de disques de zinc, de carton mouillé d'eau salée et de disques d'argent. D'où le terme de pile.*

Ce générateur convertit de l'énergie chimique en énergie électrique qu'il transfère au reste du circuit. Cette transformation n'est que partielle car, comme dans tout dipôle, une partie de l'énergie est dissipée sous forme thermique par effet JOULE.

- Le pont salin permet, grâce au déplacement des ions qu'il contient, le passage du courant entre les deux compartiments : il constitue une **jonction électrolytique***.

Chaque compartiment, appelé **demi-pile**, contient un couple oxydant / réducteur M^{n+} (aq) / M (s).

Cette pile peut être schématisée conventionnellement **[Doc. 7]** :

$$\mathrm{Zn\,(s)\,|\,Zn^{2+}\,(aq)\quad\vdots\vdots\quad Cu^{2+}\,(aq)\,|\,Cu\,(s)}$$

Ces résultats et ceux des *travaux pratiques*, page 229, sont généraux **[Doc. 8]** :

- **Une demi-pile est constituée par une plaque du métal *M* plongeant dans une solution contenant des ions métalliques M^{n+} (aq).**
- **La plaque de métal est appelée *électrode*. C'est à sa surface que se produisent les transferts d'électrons.**
- **Deux demi-piles reliées par un pont salin constituent un générateur électrique, aussi appelé pile.**

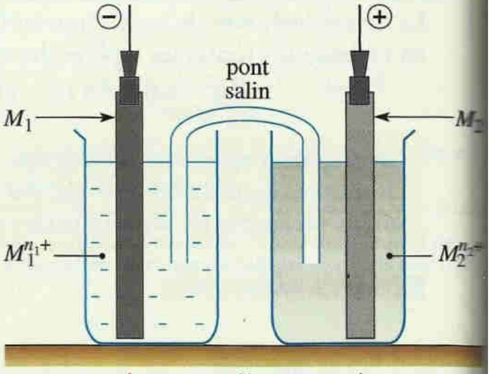
demi-pile 1 pont salin demi-pile 2

$\mathrm{Zn\,(s)\,|\,Zn^{2+}(aq)\;\vdots\vdots\;Cu^{2+}(aq)\,|\,Cu\,(s)}$

jonction électrolytique

frontière métal-solution **frontière solution-métal**

Doc. 7 *Schématisation conventionnelle d'une pile.*



M_1 (s) | $M_1^{n_1+}$(aq) $\vdots\vdots$ $M_2^{n_2+}$(aq) | M_2 (s)

Doc. 8 *Constitution d'une pile.*

2.2 Force électromotrice d'une pile

Activité 2

Comment mesurer la f.é.m. d'une pile ?

Reprendre la pile étudiée dans l'*activité 1* et brancher un voltmètre entre ses électrodes en reliant la borne COM à l'électrode de zinc. Le voltmètre indique une tension $U = 1{,}1$ V **[Doc. 9]**.

1. Quelles sont les bornes positive et négative de la pile ?

2. Le sens du courant est-il en accord avec cette polarité ?

› Exploitation

- La tension mesurée est sensiblement égale à la force électromotrice de la pile :

$$U = (V_{\mathrm{Cu}} - V_{\mathrm{Zn}})_{I\approx 0} \approx e_{\mathrm{CuZn}} = 1{,}1\ \mathrm{V}$$

La tension mesurée est positive :

$$U = V_{\mathrm{Cu}} - V_{\mathrm{Zn}} > 0$$

L'électrode de cuivre constitue donc le pôle positif de cette pile et l'électrode de zinc son pôle négatif.

- À l'extérieur de la pile, le courant circule de son pôle positif (électrode de cuivre) vers son pôle négatif (électrode de zinc), ce qui est en accord avec les observations faites dans l'*activité préparatoire B*, page 219.

Dans le schéma conventionnel d'une pile dont la polarité est connue, le pôle négatif est représenté à gauche :

$$\ominus\ \mathrm{Zn\,(s)\,|\,Zn^{2+}\,(aq)\quad\vdots\vdots\quad Cu^{2+}\,(aq)\,|\,Cu\,(s)}\ \oplus$$

› *Pour s'entraîner : Ex. 2*

Doc. 9 *Mesure de la force électromotrice ou f.é.m. de la pile.*

Dans un voltmètre, la pile débite un courant d'intensité très faible. La tension lue par un voltmètre branché entre les bornes de la pile est alors égale à la force électromotrice de la pile.

3. Comment fonctionne une pile ?

Les réactions aux électrodes, le sens de déplacement des différents porteurs de charge, le sens du courant électrique et la polarité des électrodes permettent d'interpréter le fonctionnement d'une pile.

3.1 Fonctionnement d'une pile

La f.é.m. de la pile étudiée, $e_{\text{CuZn}} = (V_{\text{Cu}} - V_{\text{Zn}})_{I=0}$, est positive.

Lorsque la pile fonctionne :

- le courant circule, à l'extérieur de celle-ci, de son pôle positif, constitué par l'électrode de cuivre, à son pôle négatif, constitué par l'électrode de zinc ;
- les électrons, responsables du passage du courant dans cette partie du circuit, se déplacent donc de l'électrode de zinc vers celle de cuivre ;
- les réactions qui se produisent aux électrodes s'en déduisent :

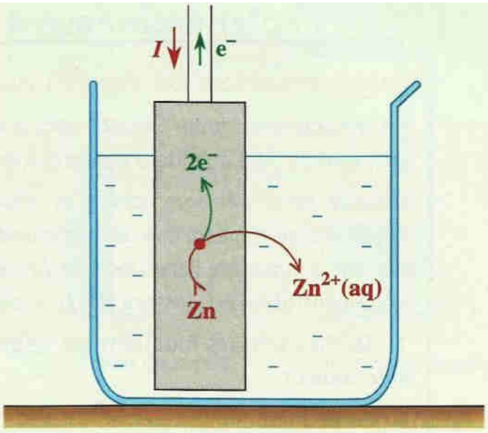
– à l'électrode de zinc, pôle négatif de la pile, le zinc est oxydé en ions Zn^{2+} **[Doc. 10]** :

$$\mathrm{Zn\ (s)\ =\ Zn^{2+}\ (aq) + 2\ e^-}$$

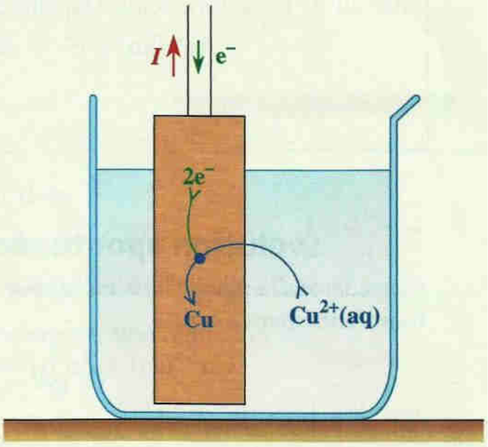
– à l'électrode de cuivre, pôle positif de la pile, les ions Cu^{2+} sont réduits **[Doc. 11]** :

$$\mathrm{Cu^{2+}\ (aq) + 2\ e^-\ =\ Cu\ (s)}$$

- À l'intérieur de la pile, les cations se déplacent dans le sens du courant et les anions en sens inverse.



Doc. 10 *Oxydation du zinc au niveau de l'électrode de zinc. La perte d'électrons s'effectue à la surface de l'électrode.*



Doc. 11 *Réduction des ions cuivre (II) Cu^{2+} à l'électrode de cuivre. Le gain d'électrons s'effectue à la surface de l'électrode.*

Comment évoluent les concentrations des cations métalliques dans les deux demi-piles ?

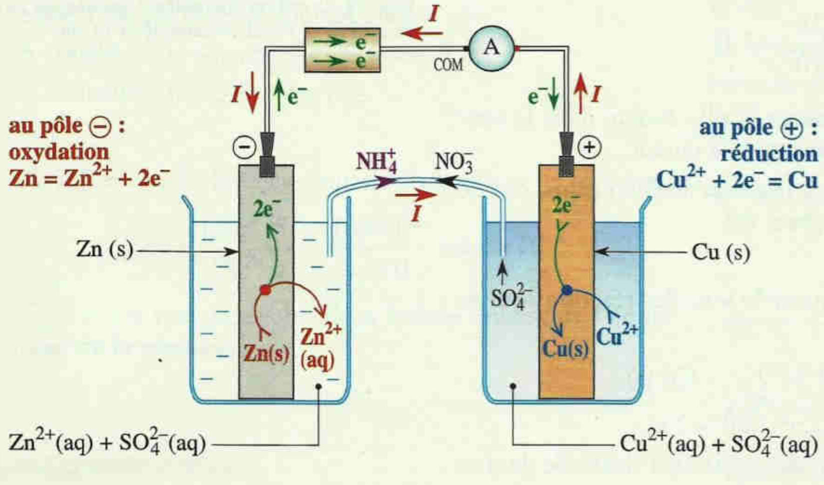
Lorsque la pile fonctionne :

– dans la demi-pile Zn^{2+} (aq) / Zn (s), des ions Zn^{2+} sont formés : leur concentration augmente ;

– dans la demi-pile Cu^{2+} (aq) / Cu (s), des ions Cu^{2+} sont consommés : leur concentration diminue.

L'électroneutralité des solutions est maintenue grâce au déplacement d'ions qui a lieu dans le pont salin.

Le ***document 12*** ci-dessous présente la synthèse de ces différents résultats :



Doc. 12 *Fonctionnement de la pile zinc-cuivre.*

Exercice d'entraînement 1

Interprétation du fonctionnement d'une pile

On associe une demi-pile Ag^+ (aq) / Ag (s) et une demi-pile Zn^{2+} (aq) / Zn (s) à l'aide d'un pont salin.

Lorsque cette pile fonctionne, on observe la formation d'un dépôt d'argent métallique sur l'électrode d'argent, une diminution de la masse de l'électrode de zinc et une augmentation de la concentration en ions zinc (II) Zn^{2+} (aq) dans l'autre demi-pile.

1. Quelles sont les réactions qui se produisent au niveau des électrodes ?

2. En déduire :

a. le sens du courant débité par cette pile ;

b. la polarité de la pile ;

c. l'équation de sa réaction de fonctionnement.

Pour s'entraîner : Ex. 6

3.2 Évolution spontanée d'une pile

Considérons la pile de l'*activité préparatoire B*, page 219, dont l'équation de fonctionnement s'écrit :

$$Cu^{2+}\,(aq) + Zn\,(s) = Cu\,(s) + Zn^{2+}\,(aq)$$

avec $K = 1{,}9 \times 10^{37}$ à 25 °C.

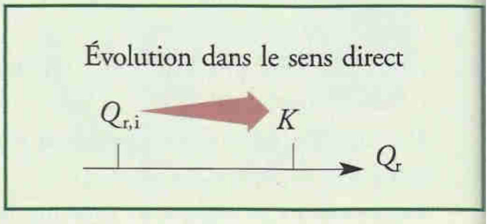
Le système initial est à la température de 25 °C et sa composition est telle que : $[Cu^{2+}]_i = [Zn^{2+}]_i = 0{,}10\ mol.L^{-1}$

Le quotient de réaction du système dans son état initial est égal à :

$$Q_{r,i} = \frac{[Zn^{2+}]_i}{[Cu^{2+}]_i} = \frac{0{,}10}{0{,}10} = 1{,}0$$

$Q_{r,i}$ étant inférieur à K, le système constituant la pile évolue dans le sens direct de l'équation de la réaction lorsqu'on ferme le circuit.

Cette évolution se poursuit et le quotient de réaction évolue jusqu'à ce que le système soit à l'équilibre, avec $Q_{r,éq} = K$ **[Doc. 13]**.



Doc. 13 *Le critère d'évolution spontanée permet de prévoir le fonctionnement de la pile.*

Le sens d'évolution prévu permet de retrouver le sens des réactions qui se produisent aux électrodes :

– dans la demi-pile Cu^{2+} / Cu : $Cu^{2+}\,(aq) + 2\,e^- = Cu\,(s)$

– dans la demi-pile Zn^{2+} / Zn : $Zn\,(s) = Zn^{2+}\,(aq) + 2\,e^-$

Les électrons se déplacent donc, à l'extérieur de la pile, de l'électrode de zinc vers l'électrode de cuivre.

Le sens du courant, à l'extérieur et à l'intérieur de la pile, s'en déduit [**Doc. 14**]. Les résultats précédents se généralisent :

- **Lorsqu'elle débite, une pile est un système hors équilibre.**
- **Le critère d'évolution spontanée permet de déterminer le sens de déplacement des porteurs de charge dans une pile.**

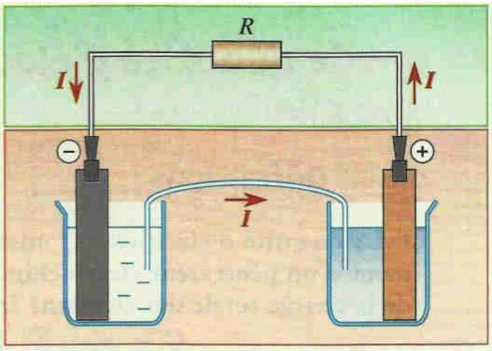
Que se passe-t-il lorsque la pile est à l'équilibre ?

Lorsque le système constituant la pile est à l'équilibre, les quantités de matière des participants à la réaction n'évoluent plus.

Il ne se produit plus de réaction au niveau des électrodes ; il n'y a donc plus de transfert d'électrons par l'intermédiaire du circuit extérieur : la pile ne débite plus de courant.

Une pile à l'équilibre est une pile « usée » qui ne peut plus débiter de courant :

$$Q_{r,éq} = K \quad \text{et} \quad I_{éq} = 0$$



🟩 extérieur de la pile 🟧 intérieur de la pile

Doc. 14 *Sens du courant à l'intérieur et à l'extérieur de la pile.*

Exercice d'entraînement 2

Évolution d'une pile

À l'aide d'un pont salin au nitrate d'ammonium, on associe une demi-pile Cu^{2+} (aq) / Cu (s), telle que $[Cu^{2+}]_i = 0{,}050$ mol . L^{-1} et une demi-pile Ag^+ (aq) / Ag (s), telle que $[Ag^+]_i = 0{,}010$ mol . L^{-1}.

1. L'équation de la réaction d'oxydoréduction susceptible de se produire peut s'écrire :

$$2\,Ag\,(s) + Cu^{2+}\,(aq) \; = \; 2\,Ag^{+}\,(aq) + Cu\,(s)$$

À 25 °C, sa constante d'équilibre vaut :

$$K = 2{,}6 \times 10^{-16}$$

Prévoir dans quel sens va évoluer ce système à 25 °C.

2. En déduire les réactions aux électrodes et le sens de déplacement des porteurs de charges dans la pile.

3. Quelle est la polarité des électrodes ?

4. Faire un schéma de cette pile.

Pour s'entraîner : Ex. 9

4. Quelle quantité d'électricité peut débiter une pile ?

4.1 Définitions

• La quantité d'électricité Q mise en jeu au cours du fonctionnement d'un générateur électrochimique est égale à la valeur absolue de la charge totale des électrons échangés :

$$Q = n(e).N_A.|-e| = n(e^-).F$$

Dans le système international d'unité, elle s'exprime en coulomb (C).

• Une pile, débitant un courant d'intensité constante I pendant une durée Δt, fait circuler une quantité d'électricité :

$$\text{C} \longrightarrow Q = \underset{\overset{\uparrow}{\text{A}}}{I}.\Delta t \longleftarrow \text{s}$$

• La capacité d'une pile est la quantité maximale d'électricité qu'elle peut faire circuler.

La valeur absolue de la charge d'une mole d'électrons définit le faraday, de symbole F :

$$F = N_A.|-e|$$

avec N_A constante d'Avogadro et $-e$: charge d'un électron.

$$F = 6{,}02 \times 10^{23} \times 1{,}60 \times 10^{-19}$$

Soit : $F = 9{,}65 \times 10^4\ C.mol^{-1}$

4.2 Quantités de matière mises en jeu

Peut-on relier les variations des quantités de matière des espèces mises en jeu dans la pile à la quantité d'électricité qui la traverse ?

Activité 3

Comment faire un bilan de matière ?

Soit la pile schématisée au ***document 15***. Le système évolue dans le sens direct de l'équation : $2\,Ag^+(aq) + Cu(s) = 2\,Ag(s) + Cu^{2+}(aq)$

Pendant la durée Δt = 1,5 min, elle débite un courant d'intensité constante, I = 86,0 mA.

1. Quelle est la quantité d'électricité mise en jeu pendant cette durée ?

2. Quelles sont les variations correspondantes des quantités d'ions cuivre (II), $\Delta n(Cu^{2+})$ et d'ions argent (I), $\Delta n(Ag^+)$?

$\ominus Cu(s) \mid Cu^{2+}(aq) \parallel Ag^+(aq) \mid Ag(s) \oplus$

Doc. 15 *Schéma conventionnel de la pile étudiée.*

> Exploitation

- Par définition, la quantité d'électricité Q mise en jeu vaut :

$$Q = I.\Delta t = 86{,}0 \times 10^{-3} \times 1{,}5 \times 60 = 7{,}7\ \text{C}$$

- Le tableau d'avancement correspondant à cette transformation s'écrit :

Équation	$2\,Ag^+(aq)$ +	$Cu(s)$ =	$2\,Ag(s)$ +	$Cu^{2+}(aq)$
Quantités initiales	$n_i(Ag^+)$	$n_i(Cu)$	$n_i(Ag)$	$n_i(Cu^{2+})$
Quantités en cours d'évolution	$n_i(Ag^+) - 2x$	$n_i(Cu) - x$	$n_i(Ag) + 2x$	$n_i(Cu^{2+}) + x$

La réaction d'oxydation qui se produit à l'électrode de cuivre a pour équation : $Cu(s) = Cu^{2+}(aq) + 2e^-$

La quantité $n(e^-)$ d'électrons échangés est donc égale au **double** de la quantité d'ions cuivre (II) formés.

D'après le tableau d'avancement, la **quantité d'ions cuivre (II) formés** est égale à x.

La quantité d'électrons échangés s'en déduit : $n(e^-) = 2x$

Or, par définition : $n(e^-) = \dfrac{Q}{F}$ d'où : $x = \dfrac{n(e^-)}{2} = \dfrac{Q}{2F} = \dfrac{I.\Delta t}{2F}$

Le tableau d'avancement permet d'en déduire les quantités demandées[1] :

$$\Delta n\,(Cu^{2+}) = x = \frac{I.\Delta t}{2F} = \frac{86{,}0\times10^{-3}\times1{,}5\times60}{2\times9{,}65\times10^{4}} = 4{,}0\times10^{-5}\ \text{mol}$$

$$\Delta n\,(Ag^{+}) = -2x = \frac{I.\Delta t}{F} = -\frac{86{,}0\times10^{-3}\times1{,}5\times60}{9{,}65\times10^{4}} = -8{,}0\times10^{-5}\ \text{mol}$$

Remarque : l'étude de la réaction de réduction des ions argent qui se produit à l'électrode d'argent conduit aux mêmes résultats.

Cette réduction a pour équation : $Ag^+\,(aq) + e^- = Ag\,(s)$

La quantité d'électrons échangés est donc égale à la quantité d'argent formé et à la quantité d'ions argent Ag^+ consommés.

D'après le tableau d'avancement, la **quantité d'argent formé** est égale à $2x$.

La quantité d'électrons échangés s'en déduit : $n\,(e^-) = 2x$

[1] $\Delta n(x) = n(x) - n_i(x)$
Des ions Cu^{2+} apparaissent :
$\Delta n(Cu^{2+})$ est positif.
Des ions Ag^+ disparaissent :
$\Delta n(Ag^+)$ est négatif.

Exercice d'entraînement 3

Capacité d'une pile

On relie par un pont salin une demi-pile constituée d'un fil de nickel de masse m_1 = 0,20 g plongeant dans une solution de nitrate de nickel (II), $Ni^{2+}\,(aq) + 2\,NO_3^-\,(aq)$, de volume V_1 = 50,0 mL et de concentration $C_1 = 1{,}0\times10^{-2}$ mol . L⁻¹ à une demi-pile constituée d'un fil de fer de masse m_2 = 1,0 g plongeant dans une solution de sulfate de fer (II), $Fe^{2+}\,(aq) + SO_4^{2-}\,(aq)$, de volume V_2 = 50,0 mL et de concentration $C_2 = 5{,}0\times10^{-2}$ mol . L⁻¹. Ce système évolue dans le sens direct de l'équation de la réaction :

$$Fe^{2+}\,(aq) + Ni\,(s) = Fe\,(s) + Ni^{2+}\,(aq)$$

1. Déterminer l'avancement maximal de cette réaction et le réactif limitant.

2. En déduire la quantité d'électricité maximale Q, appelée **capacité**, que peut débiter cette pile dans un circuit.

Pour s'entraîner : Ex. 11

Exercices du chapitre Chimie 10 : Les piles

Applications directes

Réaliser un transfert spontané d'électrons

(§ 1 du cours)

1. Répondre à un QROC

Un QROC est un questionnaire à réponses ouvertes et courtes. Répondre à chaque affirmation par *vrai* ou *faux*. Toute réponse doit être accompagnée de justifications ou de commentaires brefs (définitions, calculs, exemples, ...).

On introduit une lame de fer et une lame de cuivre dans une solution de sulfate de cuivre (II), Cu^{2+} (aq) + SO_4^{2-} (aq), à la concentration $C_1 = 2{,}0 \times 10^{-2}$ mol.L^{-1} et de sulfate de fer (II), Fe^{2+} (aq) + SO_4^{2-}(aq), à la concentration $C_2 = 5{,}0 \times 10^{-2}$ mol.L^{-1}.

La réaction mise en jeu a pour équation :

$$Fe\ (s) + Cu^{2+}\ (aq) = Fe^{2+}\ (aq) + Cu\ (s)$$

1. C'est une réaction :

a. d'oxydoréduction ; **b.** de précipitation.

2. Sachant que la constante d'équilibre associée à l'équation de la réaction est $K = 1{,}0 \times 10^{26}$ à 25 °C, le système considéré évolue :

a. dans le sens direct de l'équation.

b. dans le sens inverse de cette équation.

3. Le transfert d'électrons peut être réalisé de façon indirecte en plongeant :

a. une lame de fer dans une solution de sulfate de cuivre (II) ;

b. une lame de fer dans une solution de sulfate de cuivre (II) et une lame de cuivre dans une solution de sulfate de fer (II) et en reliant les deux solutions par un papier filtre imbibé de solution conductrice ;

c. une lame de fer dans une solution de sulfate de fer (II) et une lame de cuivre dans une solution de sulfate de cuivre (II) et en reliant les deux solutions par un papier filtre imbibé de solution conductrice.

4. Lorsque le dispositif permettant un transfert indirect d'électrons est correctement réalisé et relié à une résistance, les réactions ayant lieu à la surface des lames ont pour équation :

a. $Fe\ (s) + Cu^{2+}\ (aq) = Fe^{2+}\ (aq) + Cu\ (s)$

b. $Cu^{2+}\ (aq) + 2\ e^- = Cu\ (s)$

c. $Fe\ (s) = Fe^{2+}\ (aq) + 2\ e^-$

d. $Cu\ (s) = Cu^{2+}\ (aq) + 2\ e^-$

5. Le transfert indirect d'électrons est assuré :

a. par la solution conductrice imbibant le papier ;

b. par le circuit extérieur.

Réaliser une pile

(§ 2 du cours)

2. Utiliser un schéma conventionnel

Décrire à l'aide d'un dessin la pile de schéma conventionnel :

$$\ominus\ Fe(s)\ |\ Fe^{2+}(aq)\ \vdots\vdots\ Pb^{2+}(aq)\ |\ Pb(s)\ \oplus$$

3. Concevoir une pile

1. Faire le dessin annoté d'une pile mettant en jeu les couples Ni^{2+}(aq) / Ni(s) et Sn^{2+}(aq) / Sn(s).

2. Donner le schéma conventionnel correspondant sachant que l'électrode d'étain en est le pôle positif.

3. Décrire les transformations d'énergie réalisées dans ce générateur lorsqu'il débite un courant.

Interpréter le fonctionnement d'une pile

(§ 3 du cours)

4. Répondre à un QCM

Pour chaque question, indiquer la (ou les) bonne(s) réponse(s).

1. Lors de son fonctionnement, une pile :

a. évolue par transfert direct d'électrons entre ses réactifs ;

b. évolue vers un état d'équilibre ;

c. transforme une partie de l'énergie chimique en énergie électrique.

2. Les porteurs de charge :

a. sont des électrons dans les parties métalliques du circuit ;

b. se déplacent dans le sens du courant à l'extérieur de la pile ;

c. sont des électrons dans le pont salin ;

d. sont des ions dans les solutions contenues dans la pile.

3. Le pont salin permet de :

a. relier électriquement les deux demi-piles ;

b. faire passer le courant électrique ;

c. assurer l'électroneutralité des solutions des deux demi-piles.

5. Utiliser le schéma conventionnel d'une pile

On considère une pile dont le schéma conventionnel s'écrit :

$$\ominus\ Zn\ (s)\ |\ Zn^{2+}\ (aq)\ \vdots\vdots\ Pb^{2+}\ (aq)\ |\ Pb\ (s)\ \oplus$$

On branche un moteur aux bornes de cette pile.

1. Quel est le sens du courant à l'extérieur de la pile ?

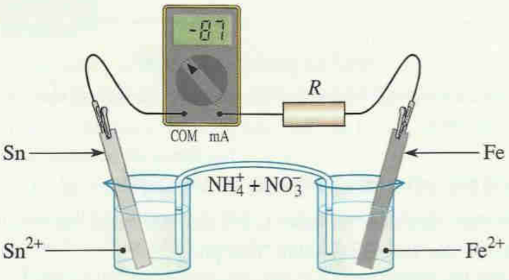
2. En déduire la nature des réactions qui se produisent aux électrodes. Écrire leur équation.

3. Donner l'équation de la réaction qui traduit le fonctionnement global de cette pile et son sens d'évolution spontanée.

7. Utiliser un ampèremètre

(voir exploiter un énoncé)

Soit le circuit représenté ci-dessous :



1. Quel est le sens du courant dans le circuit extérieur à la pile ?

2. Quelle est la polarité de cette pile ?

3. Préciser la nature et le sens de déplacement des porteurs de charge dans les différentes parties du circuit.

4. Quelles sont les réactions qui se produisent à la surface des électrodes de cette pile ?

8. Utiliser le mouvement des porteurs de charge

On considère une pile obtenue en reliant par un pont salin au nitrate d'ammonium une demi-pile constituée par une lame de cuivre plongeant dans une solution de sulfate de cuivre (II), Cu^{2+} (aq) + SO_4^{2-} (aq), et une demi-pile constituée par un fil d'argent plongeant dans une solution de nitrate d'argent, Ag^+ (aq) + NO_3^- (aq). Cette pile est branchée aux bornes d'une petite sonnerie. Au bout d'un certain temps, on constate que l'extrémité inférieure du pont salin qui plonge dans la première demi-pile s'est colorée en bleu.

1. Quelles sont les espèces à l'origine de la couleur bleue ?

2. À quoi est due la coloration observée dans le pont ? Que peut-on en déduire pour le mouvement des ions dans la pile ?

3. Quel est le sens du courant :

a. dans la pile ?

b. à l'extérieur de la pile ?

4. Quelle est la réaction qui se produit :

a. à l'électrode de cuivre ?

b. à l'électrode d'argent ?

5. Donner l'équation de la réaction de fonctionnement de la pile.

9. Prévoir l'évolution d'une pile

Une pile est obtenue en reliant deux demi-piles par une solution gélifiée de chlorure de potassium, K^+ (aq) + Cl^- (aq). Une des demi-piles est constituée d'une lame d'étain plongeant dans une solution de chlorure d'étain (II), Sn^{2+} (aq) + 2 Cl^- (aq), telle que $[Sn^{2+}]_i = 0{,}10$ mol.L^{-1}; l'autre est constituée d'une lame de nickel plongeant dans une solution de chlorure de nickel (II), Ni^{2+} (aq) + 2 Cl^- (aq), telle que $[Ni^{2+}]_i = 1{,}0 \times 10^{-2}$ mol.L^{-1}. On la branche aux bornes d'une résistance.

Soit $K = 8{,}9 \times 10^{-4}$, la constante d'équilibre à 25 °C associée à la réaction d'équation :

$$Ni^{2+}\,(aq) + Sn\,(s) \; = \; Ni\,(s) + Sn^{2+}\,(aq)$$

1. Prévoir le sens d'évolution spontanée du système chimique constituant la pile.

2. Quelle est la réaction qui a lieu :

a. à l'électrode de nickel ?

b. à l'électrode d'étain ?

3. Faire un dessin de la pile considérée et y représenter le mouvement des différents porteurs de charge.

4. En déduire la polarité de cette pile et son schéma conventionnel

Déterminer la quantité d'électricité débitée par une pile

(§ 4 du cours)

(voir les difficultés du chapitre)

10. Utiliser la variation de masse d'une électrode

Une pile mettant en jeu les couples Ni^{2+} (aq) / Ni (s) et Zn^{2+} (aq) / Zn (s) fonctionne pendant 1 h 20 min. Le système évolue dans le sens direct de l'équation de la réaction :

$$Ni^{2+}\,(aq) + Zn\,(s) \; = \; Ni\,(s) + Zn^{2+}(aq)$$

La masse de l'électrode de zinc diminue de 0,13 g pendant cette durée.

1. Quelle est la quantité d'électricité que la pile a fait circuler ?

2. En déduire l'intensité I, supposée constante, du courant débité.

Donnée : $F = 9{,}65 \times 10^4\ C.mol^{-1}$.

11. Déterminer la capacité d'une pile

La réaction de fonctionnement d'une pile constituée des couples Pb^{2+} (aq) / Pb (s) et Cu^{2+} (aq) / Cu (s) correspond au sens direct de l'équation :

$$Cu^{2+}(aq) + Pb(s) \; = \; Cu(s) + Pb^{2+}(aq)$$

Les concentrations initiales en cations métalliques des solutions utilisées, de volume 50,0 mL, sont égales à $C = 1{,}0 \times 10^{-2}\ mol.L^{-1}$. L'électrode de cuivre a une masse $m_1 = 4{,}2$ g et celle de plomb a une masse $m_2 = 9{,}7$ g.

1. Déterminer l'avancement maximal de cette réaction.

2. En déduire la quantité d'électricité maximale, ou capacité, que peut débiter cette pile dans un circuit.

Donnée : $F = 9{,}65 \times 10^4\ C.mol^{-1}$.

12. Déterminer la composition d'une pile

On associe par un pont salin une demi-pile obtenue en plongeant une plaque de nickel dans 50 mL d'une solution de sulfate de nickel de concentration C et une demi-pile obtenue en plongeant un fil d'argent dans 50 mL d'une solution de nitrate d'argent de même concentration C. Lors du fonctionnement de cette pile, on observe la réduction des ions Ag^+ à l'électrode d'argent et l'oxydation du nickel en ions Ni^{2+} à l'électrode de nickel. Cette pile fonctionne pendant 3,0 h en débitant un courant d'intensité constante $I = 10$ mA.

1. Quelle est la variation de la masse de l'électrode de nickel pendant cette durée ?

2. Quelle est la variation de la concentration en ions Ag^+ dans la demi-pile correspondante pendant cette même durée ?

Donnée : $F = 9{,}65 \times 10^4\ C.mol^{-1}$.

Utilisation des acquis

On utilisera, si nécessaire : $F = 9{,}65 \times 10^4\ C.mol^{-1}$

13. Fonctionnement d'une pile

On relie par un pont salin une demi-pile constituée d'une lame de nickel plongeant dans 100 mL d'une solution de chlorure de nickel (II), $Ni^{2+}\,(aq) + 2\,Cl^-\,(aq)$, à $C = 1{,}0 . 10^{-4}\ mol.L^{-1}$ et une demi-pile constituée d'une électrode de graphite plongeant dans 100 mL d'une solution contenant des ions Fe^{3+} à $C' = 0{,}10\ mol.L^{-1}$ et des ions Fe^{2+} à la concentration C. Pendant 1,0 h, cette pile débite un courant d'intensité constante $I = 25$ mA.

L'équation de la réaction pouvant se produire s'écrit :

$$2\,Fe^{2+}\,(aq) + Ni^{2+}\,(aq) \; = \; 2\,Fe^{3+}\,(aq) + Ni\,(s)$$

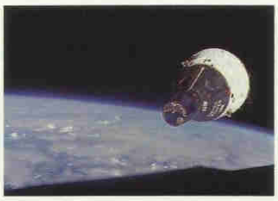
1. La masse de l'électrode de nickel a diminué. Dans quel sens a évolué ce système ?

2. Écrire les équations des réactions se produisant aux électrodes.

3. Quelle est la quantité d'électricité débitée par cette pile ?

4. Déterminer les variations correspondantes de la masse de l'électrode de nickel et de la concentration en ions Fe^{2+}.

14. Pile à combustible



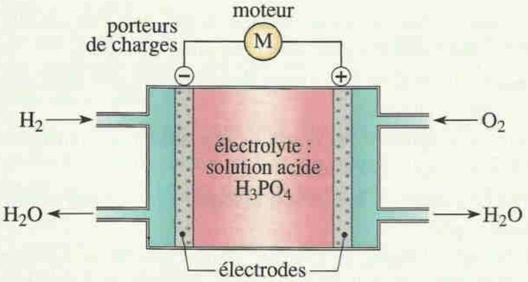
Le principe des piles à combustibles a été découvert par l'électrochimiste W. Grove en 1839, mais leur utilisation réelle ne date que des années 1960, à l'occasion des vols spatiaux de la NASA.

Ces piles alimentaient en électricité les ordinateurs de bord des vaisseaux Gemini et Appolo.

Les piles à combustibles, type dihydrogène – dioxygène, font appel à des réactifs (dioxygène de l'air et dihydrogène) disponibles en grande quantité et sont non polluantes car libérant de l'eau. La cellule de réaction est composée de deux électrodes séparées par un électrolyte et est alimentée en continu en dihydrogène et en dioxygène.

1. a. Quels sont les porteurs de charges à l'extérieur de la pile ?

b. Recopier et légender le schéma de la pile donné ci-après en indiquant le sens conventionnel de circulation du courant électrique I et le sens de circulation des porteurs de charges à l'extérieur de la pile (en ajoutant des flèches bien orientées).



2. Les couples d'oxydoréduction mis en jeu dans la réaction sont :

$$H^+\,(aq) / H_2(g) \quad \text{et} \quad O_2(g) / H_2O\,(\ell).$$

a. Écrire les équations des réactions ayant lieu aux électrodes quand la pile débite.

b. En déduire l'équation de la réaction modélisant la transformation ayant lieu dans la cellule de réaction.

3. Le réactif qui est oxydé est le « combustible » de la pile.

a. Parmi les espèces chimiques présentes dans les couples, laquelle constitue le combustible ? Justifier.

b. L'électrode où se produit la réduction est-elle le pôle positif ou négatif de la pile ?

4. Dans un véhicule motorisé fonctionnant grâce à une pile à combustible, on estime à 1,5 kg la masse de dihydrogène nécessaire pour parcourir 250 km.

a. Calculer la quantité de dihydrogène $n(H_2)$ correspondant à cette masse, puis le volume de dihydrogène $V(H_2)$ en m^3, dans les conditions où le volume molaire V_m vaut $24\ L.mol^{-1}$.

b. Justifier le fait que l'utilisation des piles à combustibles ne soient pas encore généralisée dans les voitures, en utilisant la réponse à la question **4. a.**

c. Proposer un moyen de réduire l'espace occupé par ce gaz, à température ambiante, pour la quantité de matière n calculée précédemment. SOS

5. Dans la navette spatiale, les piles à combustible débitent un courant d'intensité $I = 200$ A.

a. Calculer la charge électrique Q libérée en 24 h.

b. En déduire la quantité de matière n_p des porteurs de charge ayant circulé dans le circuit de la navette pendant 24 h et la quantité de matière $n(H_2)$ de dihydrogène consommé.

Données : charge élémentaire $e = 1{,}60 \times 10^{-19}$ C ; constante d'Avogadro $N_A = 6{,}02 \times 10^{23}\ mol^{-1}$.

D'après bac, Centres étrangers, 2003

Chimie 11 : Transformations forcées

Activités préparatoires

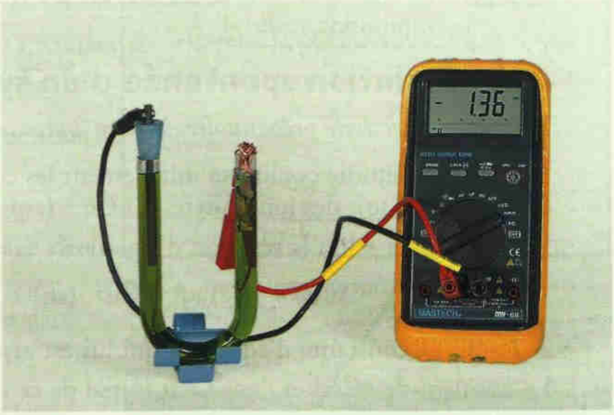
A. Évolution spontanée d'un système

- Soit une solution *S* préparée en mélangeant 10 mL de solution de dibrome à 10 mmol . L⁻¹, 20 mL de solution de bromure de potassium à 1,0 mol . L⁻¹ et 20 mL de solution de sulfate de cuivre (II) à 1,0 mol . L⁻¹.
- Introduire une électrode de graphite dans l'une des branches d'un tube en U, noté *A*, et des tournures de cuivre compactées dans l'autre.
- Relier ces électrodes à un ampèremètre.
- Introduire la solution *S* dans le tube et observer **[Doc. 1]**.

L'équation de la réaction qui se produit peut s'écrire :

$$Cu\,(s) + Br_2\,(aq) = Cu^{2+}\,(aq) + 2\,Br^{-}\,(aq)$$

À 25 °C, la constante d'équilibre qui lui est associée vaut : $K = 1{,}2 \times 10^{25}$.



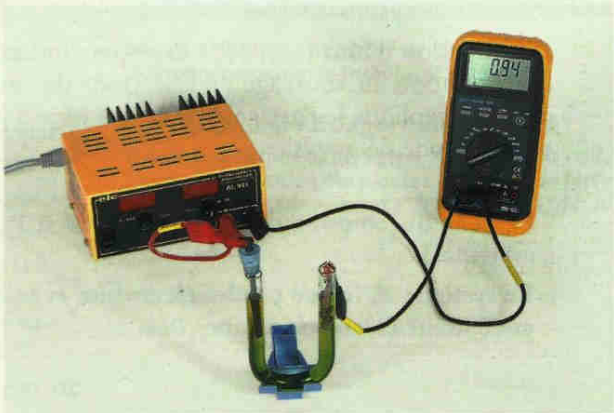
Doc. 1 *Tube A pendant le passage du courant spontané.*

1. ***Quelle est l'évolution spontanée de ce système ?***
2. ***Quel est le sens du courant qui le traverse ?***
Ce sens est-il en accord avec la prévision ? Proposer une interprétation des phénomènes observés dans les deux branches du tube en U.

> *Voir § 1.1 du cours, p. 242*

B. Transformation forcée

- Introduire une électrode de graphite dans l'une des branches d'un tube en U, noté *B*, et des tournures de cuivre compactées dans l'autre. Introduire la solution *S*, préparée dans l'*activité A*, dans le tube.
- Relier ces électrodes à un générateur de tension continue, délivrant environ 1,5 V, branché en série avec un ampèremètre de façon à ce que la borne négative du générateur soit reliée à l'électrode de cuivre ; observer **[Doc. 2]**.



Doc. 2 *Tube B pendant le passage du courant imposé.*

1. ***Le sens du courant imposé dans le système B est-il bien inverse du sens du courant traversant spontanément le système A de l'activité préparatoire A ?***
2. ***Quelle évolution spontanée prévoit-on pour le système B ?***
3. ***Comment le système B évolue-t-il lorsqu'il est traversé par le courant imposé par le générateur ? Proposer une interprétation des phénomènes observés aux électrodes.***
4. ***Comparer l'évolution de ce système à celle qui a été observée lors de l'activité préparatoire A.***

> *Voir § 1.2 du cours, p. 242*

Le sens d'évolution spontanée d'un système chimique peut-il être inversé ?

Chimie 11 : Transformations forcées

1. Qu'est-ce qu'une transformation forcée ?

1.1 Évolution spontanée d'un système

Exploitons l'*activité préparatoire A*, page 241.

- Le système étudié comporte initialement les constituants : cuivre Cu (s), dibrome Br_2 (aq), des ions cuivre (II) Cu^{2+} (aq) et bromure Br^- (aq).

Il peut évoluer selon la réaction d'équation :

$$Cu\ (s) + Br_2\ (aq) = Cu^{2+}\ (aq) + 2\ Br^-\ (aq)$$

À 25 °C, la constante d'équilibre qui lui est associée vaut $K = 1{,}2 \times 10^{25}$.
Le quotient de réaction dans l'état initial de ce système vaut :

$$Q_{r,i} = \frac{[Cu^{2+}]_i \cdot [Br^-]_i^2}{[Br_2]_i} = \frac{0{,}40 \times 0{,}40^2}{2{,}0 \times 10^{-3}} = 32$$

$Q_{r,i} < K$: ce système va évoluer spontanément dans le sens direct de l'équation écrite ci-dessus, c'est-à-dire dans le sens de la formation d'ions cuivre (II) et d'ions bromure.

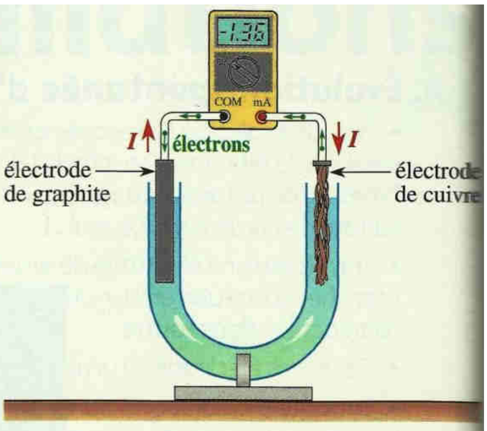
- Un courant traverse l'ampèremètre du système *A* de l'électrode de graphite vers celle de cuivre ; les électrons le traversent en sens inverse.

Les réactions se produisant aux électrodes sont responsables de ce transfert **[Doc. 1]** :

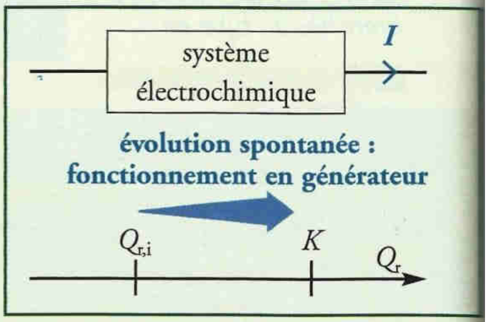
– à l'électrode de cuivre : $Cu\ (s) = Cu^{2+}\ (aq) + 2\ e^-$

– à l'électrode de graphite : $Br_2\ (aq) + 2\ e^- = 2\ Br^-\ (aq)$

La formation d'ions cuivre (II) explique l'intensification de la teinte bleue de la solution au voisinage de l'électrode de cuivre. La consommation du dibrome explique le passage de la teinte verte à la teinte bleue au voisinage de l'électrode de graphite.



Doc. 1 *Un transfert spontané mais indirect d'électrons se produit en A.*



Doc. 2 *Transformation spontanée d'un système électrochimique.*

Le sens du courant débité correspond à l'évolution spontanée du système.

Le système *A*, formé par les électrodes et la solution *S*, constitue un générateur électrochimique [Doc. 2].

1.2 Transformation forcée

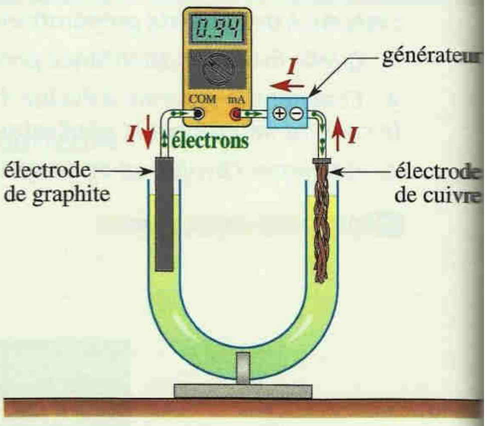
Exploitons l'*activité préparatoire B*, page 241.

- Le générateur de tension continue impose un courant qui traverse l'ampèremètre du système *B* de l'électrode de cuivre vers celle de graphite **[Doc. 3]**.

Le sens de ce courant est inverse de celui observé lors de l'évolution spontanée du système *A*.

Le système *B*, formé par les électrodes et la solution *S*, constitue un récepteur électrochimique.

- Le système *B* initial est analogue au système *A*. On peut donc prévoir qu'il évoluerait spontanément comme *A*, c'est-à-dire dans le sens de la formation d'ions cuivre (II) et bromure.



Doc. 3 *Le générateur impose le sens de déplacement des électrons dans B.*

- Des électrons arrivent à l'électrode de cuivre. Ils sont captés par les ions Cu^{2+} qui sont réduits en cuivre métallique selon l'équation :

$$Cu^{2+}\,(aq) + 2\,e^- = Cu\,(s)$$

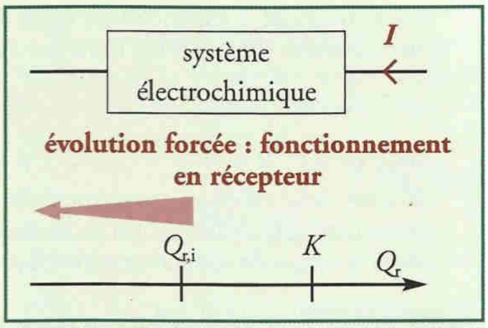
Cette réaction explique la disparition progressive de la teinte bleue de la solution observée au voisinage de l'électrode de cuivre.

Les électrons quittant l'électrode de graphite proviennent de la réaction d'oxydation des ions bromure Br^- en dibrome selon l'équation :

$$2\,Br^-\,(aq) = Br_2\,(aq) + 2\,e^-$$

Cette formation explique le jaunissement de la solution au voisinage de l'électrode de graphite.

- Le générateur de tension continue a donc forcé le système B à évoluer dans le sens inverse de son sens d'évolution spontanée **[Doc. 4]**.



Doc. 4 *Transformation forcée d'un système électrochimique.*

Lorsqu'un générateur de tension continue impose, dans un système électrochimique, un courant de sens inverse de celui qui serait observé si le système évoluait spontanément, il peut forcer ce système à évoluer dans le sens inverse de son sens d'évolution spontanée.

Cette possibilité de transformation spontanée ou forcée, selon les conditions, se rencontre dans de nombreux domaines, y compris celui du vivant **[Doc. 5]**.

Doc. 5 *Le système constitué de glucose, dioxygène, dioxyde de carbone et d'eau peut réagir selon :*

$$C_6H_{12}O_6\,(aq) + 6\,O_2\,(g) = 6\,CO_2\,(g) + 6\,H_2O$$

Il évolue spontanément dans le sens direct la nuit, lors de la respiration des plantes. La lumière le force à évoluer en sens inverse le jour, lors de la photosynthèse.

Pour s'entraîner : Ex. 1

2. Qu'est-ce qu'une électrolyse ?

2.1 Définitions

Une *électrolyse* est une transformation d'oxydoréduction forcée par un générateur de tension continue au cours de laquelle le système électrochimique évolue dans le sens inverse de celui qui serait spontanément observé.

L'électrode à laquelle se produit l'oxydation est appelée *anode*.
L'électrode à laquelle se produit la réduction est appelée *cathode*.

L'appellation d'anode pour l'électrode où se produit l'oxydation, et de cathode pour celle où se produit la réduction, est générale et s'utilise aussi bien pour une transformation forcée comme l'électrolyse que pour une transformation spontanée comme le fonctionnement des piles **[Doc. 6]**.

```
OXYDATION    RÉDUCTION
    N            A
    O            T
    D            H
    E            O
                 D
                 E
```

Doc. 6 *Deux moyens mnémotechniques (en bleu voyelles, en rouge consonnes) pour retenir la correspondance de termes anode et oxydation, et cathode et réduction.*

2.2 Quantité d'électricité mise en jeu lors d'une électrolyse

Lors d'une électrolyse, lorsque le générateur de tension continue débite un courant d'intensité constante I pendant la durée Δt, le système est traversé par la quantité d'électricité Q :

$$\mathrm{C} \rightarrow Q = \underset{\underset{\mathrm{A}}{\uparrow}}{I}.\Delta t \leftarrow \mathrm{s}$$

Cette quantité d'électricité est égale à la valeur absolue de la charge totale des électrons échangés sur l'une des électrodes :

$$Q = n(e^-) . F$$

où F désigne le faraday[1], F = $9,65 \times 10^4$ C . mol^{-1}.

Elle est donc reliée à l'avancement de la réaction traduisant l'électrolyse, en tenant compte de l'équation de la réaction d'oxydation anodique ou de celle de la réaction de réduction cathodique.

[1] **1.** F = **N_A** . **e** = **$6,02 \times 10^{23}$** × **$1,6 \times 10^{-19}$**
N_A : constante d'AVOGADRO
e : charge élémentaire

Exercice d'entraînement 1

Aspect quantitatif d'une évolution forcée

Pendant 10 min, on électrolyse une solution de bromure de cuivre (II), Cu^{2+} (aq) + 2 Br^- (aq), de concentration 0,10 mol . L^{-1}, avec un courant d'intensité I = 20 mA.

L'électrolyse a pour bilan :

$$Cu^{2+} (aq) + 2\,Br^- (aq) = Cu (s) + Br_2 (aq)$$

1. Quelle est la quantité d'électricité traversant le circuit ?

2. Quelle est la quantité de dibrome formé ?

1. $Q = I . \Delta t = 20 \times 10^{-3} \times 10 \times 60 =$ **12 C**

2. D'après l'équation de la réaction d'oxydation anodique :

$$2\,Br^- (aq) = Br_2 (aq) + \mathbf{2}\,e^-$$

la quantité d'électrons libérés est égale au **double** de la quantité de dibrome formé :

$$n(e^-) = \mathbf{2}\,n(Br_2)$$

Or $Q = n(e^-) . F$

d'où : $n(Br_2) = \dfrac{Q}{2F} = \dfrac{12}{2 \times 9,65 \times 10^4} = 6,2 \times 10^{-5}$ mol

Soit : $\mathbf{n(Br_2) = 6,2 \times 10^{-2}}$ **mmol**

> Pour s'entraîner : Ex. 3 et 4

2.3 Exemples d'électrolyse

Activité 1

Quels produits fournit l'électrolyse d'une solution d'acide sulfurique ?

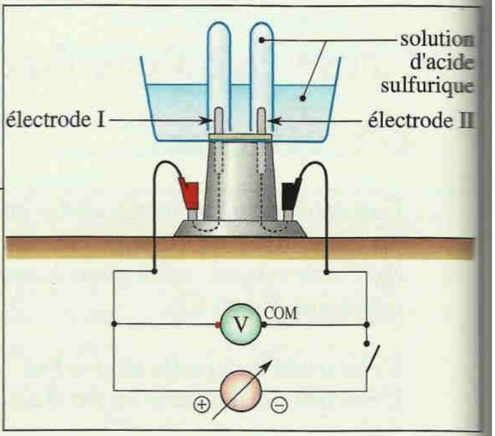
Réaliser le montage du ***document 7*** en utilisant une solution d'acide sulfurique, 2 H^+ (aq) + SO_4^{2-} (aq), à 0,10 mol . L^{-1} et des électrodes **inattaquables** de platine. Fermer l'interrupteur, régler le générateur pour que la tension entre les deux électrodes soit égale à 2 V, puis observer.

1. Quelles sont les réactions susceptibles de se produire à l'anode ?

2. Quelles sont les réactions susceptibles de se produire à la cathode ?

3. Quels sont les produits effectivement formés ? En déduire l'équation traduisant l'électrolyse.

4. Quel est le rôle de l'acide sulfurique ?



Doc. 7 *Schéma du montage expérimental.*

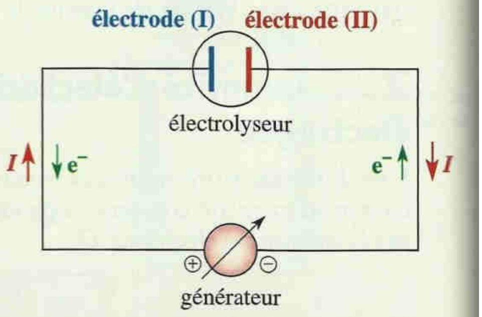
> Exploitation

• Le courant entre dans l'électrolyseur par l'électrode (I). Des électrons quittent cette électrode et se dirigent vers le circuit extérieur ***[Doc. 8]***. Ils sont produits par une **oxydation** : l'électrode (I) est donc l'**anode**.

Les espèces chimiques présentes dans l'électrolyseur sont le platine (inattaquable), l'eau, les protons solvatés et les ions sulfate.

On y reconnaît les réducteurs des couples d'oxydoréduction :

$$O_2 (g) / \mathbf{H_2O (\ell)} \quad \text{et} \quad S_2O_8^{2-} (aq) / \mathbf{SO_4^{2-} (aq)}$$



Doc. 8 *Sens du courant continu et déplacement des électrons dans le circuit extérieur à l'électrolyseur et dans les électrodes.*

Les oxydations susceptibles de se produire à l'anode ont pour équations :

$$H_2O\ (\ell) = \frac{1}{2}\,O_2\ (g) + 2\ H^+\ (aq) + 2\ e^- \qquad (1)$$

$$2\ SO_4^{2-}\ (aq) = S_2O_8^{2-}\ (aq) + 2\ e^- \qquad (2)$$

- Le courant quitte l'électrolyseur par l'électrode (II). Des électrons arrivent donc dans cette électrode. Il s'y produit une **réduction** : c'est la **cathode**.

Parmi les espèces présentes dans l'électrolyseur, on reconnaît les oxydants des couples : $H^+\ (aq)$ / $H_2\ (g)$, $H_2O\ (\ell)$ / $H_2\ (g)$ et $SO_4^{2-}\ (aq)$ / $SO_2\ (g)$

Les réductions susceptibles de se produire à la cathode ont pour équations :

$$2\ H^+\ (aq) + 2\ e^- = H_2\ (g) \qquad (3)$$

$$2\ H_2O\ (\ell) + 2\ e^- = H_2\ (g) + 2\ HO^-\ (aq)^{2} \qquad (4)$$

$$SO_4^{2-}\ (aq) + 4\ H^+(aq) + 2\ e^- = SO_2\ (g) + 2\ H_2O\ (\ell) \qquad (5)$$

- Expérimentalement, on observe un dégagement gazeux aux deux électrodes. À l'anode, il ne peut s'agir que de dioxygène. Le gaz formé à la cathode détone à la flamme : il s'agit donc de dihydrogène.

Le bilan de l'électrolyse d'une solution d'acide sulfurique s'obtient en combinant les équations (1) et (3) de façon à ce que les électrons échangés n'apparaissent plus : $\mathbf{H_2O\ (\ell) = H_2\ (g) + \frac{1}{2}\ O_2\ (g)}$

- Ce bilan ne fait intervenir ni les protons solvatés, ni les ions sulfate de l'acide sulfurique ; c'est le solvant, l'eau, qui est électrolysé. L'acide sulfurique, $2\ H^+\ (aq) + SO_4^{2-}\ (aq)$, augmente la conduction de la solution : c'est un électrolyte.

Le générateur impose le sens du courant et force le système à évoluer, ici dans le sens de la décomposition du solvant.

2. Les ions hydroxyde formés réagissent de façon quasi totale avec les protons solvatés $H^+(aq)$ pour donner de l'eau. Le bilan de ces deux réactions s'écrit :

$$2\ H_2O\ (\ell) + 2\ e^- = H_2(g) + 2\ HO^-(aq)$$

$$2\ H^+\ (aq) + 2\ HO^-\ (aq) = 2\ H_2O\ (\ell)$$

$$2\ H^+\ (aq) + 2\ e^- = H_2\ (g)$$

Dans les conditions de l'expérience, l'équation (4) conduit au même bilan que l'équation (3).

Activité 2

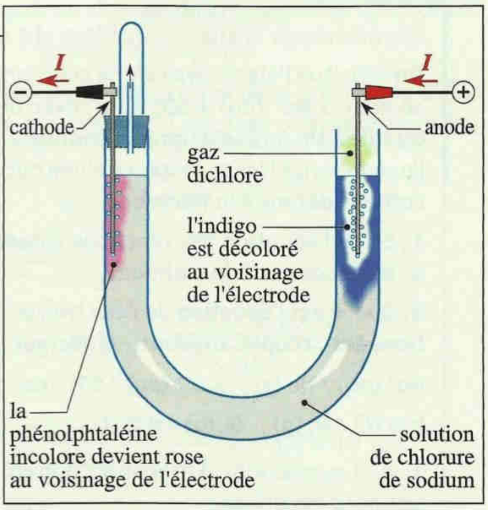
Quels sont les produits de l'électrolyse d'une solution de chlorure de sodium ?

Introduire une solution de chlorure de sodium, $Na^+\ (aq) + Cl^-\ (aq)$, à $1{,}0\ mol.L^{-1}$, dans un tube en U, puis réaliser le montage avec des électrodes **inattaquables** en graphite. Fermer l'interrupteur, régler le générateur pour que la tension entre les électrodes soit égale à 2,5 V et observer **[Doc. 9]**.

1. Quelles sont les réactions susceptibles de se produire à l'anode ?

2. Quelles sont les réactions susceptibles de se produire à la cathode ?

3. Déduire, des tests réalisés, les produits effectivement formés. Établir l'équation traduisant l'électrolyse.


I
I
−
+
cathode
anode
gaz dichlore
l'indigo est décoloré au voisinage de l'électrode
la phénolphtaléine incolore devient rose au voisinage de l'électrode
solution de chlorure de sodium

Doc. 9 *On observe la décoloration de l'indigo, caractéristique de la présence de dichlore, et le rosissement de la phénolphtaléine.*

› Exploitation

- Les espèces présentes dans l'électrolyseur sont : le graphite (inattaquable), l'eau, les ions sodium et chlorure.

On y reconnaît les réducteurs des couples d'oxydoréduction :

$$O_2(g)\ /\ H_2O\ (\ell) \quad \text{et} \quad Cl_2\ (g)\ /\ Cl^-\ (aq)$$

Les oxydations susceptibles de se produire à l'anode ont pour équations :

$$H_2O\ (\ell) = \frac{1}{2}\,O_2\ (g) + 2\ H^+\ (aq) + 2\ e^- \qquad (1)$$

$$2\ Cl^-\ (aq) = Cl_2\ (g) + 2\ e^- \qquad (2)$$

- Parmi les espèces chimiques présentes dans l'électrolyseur, on reconnaît les oxydants des couples : $H_2O\ (\ell)$ / $H_2\ (g)$ et $Na^+\ (aq)$ / $Na\ (s)$

Les réductions susceptibles de se produire à la cathode ont pour équations :

$2\ \mathbf{H_2O\ (\ell)} + 2\ e^- = H_2\ (g) + 2\ HO^-\ (aq)$ (3)

$\mathbf{Na^+\ (aq)} + e^- = Na\ (s)$ (4)

- Expérimentalement, on observe un dégagement gazeux aux deux électrodes. Le gaz qui se dégage à l'anode décolore le bleu d'indigo : cela est caractéristique du dichlore.

Le gaz qui se dégage à la cathode ne peut être que du dihydrogène. Le rosissement de la phénolphtaléine au voisinage de la cathode met en évidence la formation d'ions hydroxyde.

L'équation de cette électrolyse s'obtient en combinant les équations (2) et (3), soit :

$$\mathbf{2\ H_2O\ (\ell) + 2\ Cl^-\ (aq) = H_2\ (g) + 2\ HO^-\ (aq) + Cl_2\ (g)}$$

Les résultats des *activités 1* et *2* sont généraux :

À partir du sens du courant traversant un électrolyseur, on peut :
– identifier l'anode et la cathode ;
– déterminer les différentes oxydations possibles à l'anode et les différentes réductions possibles à la cathode, en tenant compte du fait que le solvant et les électrodes peuvent éventuellement participer à ces réactions.
C'est l'analyse des produits formés qui permet d'identifier les réactions qui se produisent effectivement. Plusieurs réactions peuvent se produire à une même électrode.

Doc. 10 *Électrolyse industrielle de solutions de chlorure de sodium à 300 g . L⁻¹ (saumure). Les anodes sont en titane recouvert d'oxydes de titane et de ruthénium ; les cathodes sont en acier ou en nickel. L'intensité du courant continu est voisine de 50 kA.*

Exercice d'entraînement 2

Électrolyse d'une solution de sulfate de sodium

On effectue l'électrolyse d'une solution aqueuse de sulfate de sodium, $2\ Na^+\ (aq) + SO_4^{2-}\ (aq)$, avec deux électrodes inattaquables. Un gaz se dégage à chaque électrode : celui formé à l'anode ravive l'incandescence d'une bûchette et celui formé à la cathode détone à la flamme.

1. Écrire l'équation des réactions susceptibles de se produire : **a.** à l'anode ; **b.** à la cathode.

2. Quelle est l'équation de l'électrolyse ?

Données : couples oxydant / réducteur :

$Na^+\ (aq)\ /\ Na\ (s)$; $S_2O_8^{2-}\ (aq)\ /\ SO_4^{2-}\ (aq)$;

$H_2O\ (\ell)\ /\ H_2\ (g)$; $O_2\ (g)\ /\ H_2O\ (\ell)$

1. a. Les réactions d'oxydation pouvant se produire à l'anode ont pour équations :

$2\ H_2O\ (\ell) = O_2\ (g) + 4\ H^+\ (aq) + 4\ e^-$ (1)

$2\ SO_4^{2-}\ (aq) = S_2O_8^{2-}\ (aq) + 2\ e^-$ (2)

b. Les réactions de réduction pouvant se produire à la cathode ont pour équations :

$Na^+\ (aq) + e^- = Na\ (s)$ (3)

$2\ H_2O\ (\ell) + 2\ e^- = H_2\ (g) + 2\ HO^-\ (aq)$ (4)

2. D'après les tests réalisés sur les gaz formés, du dioxygène se forme à l'anode et du dihydrogène à la cathode. L'équation de l'électrolyse s'obtient en faisant le bilan des équations (1) et (4) :

$$4\ H_2O\ (\ell) = O_2\ (g) + 4\ H^+\ (aq) + 2\ H_2\ (g) + 4\ HO^-\ (aq)$$

Soit, avec : $H^+\ (aq) + HO^-\ (aq) = H_2O\ (\ell)$:

$$\mathbf{2\ H_2O\ (\ell) = O_2\ (g) + 2\ H_2\ (g)}$$

> *Pour s'entraîner : Ex. 5*

2.4 Applications industrielles de l'électrolyse

Bien que consommant beaucoup d'énergie électrique, l'électrolyse présente de nombreuses applications industrielles.

- L'électrolyse de solutions de chlorure de sodium est réalisée industriellement [**Doc. 10**]. Elle permet d'obtenir 95 % de la production mondiale de dichlore, oxydant puissant, et 3 % de la production mondiale de dihydrogène.

D'autres oxydants puissants comme les ions permanganate MnO_4^-, peroxodisulfate $S_2O_8^{2-}$, le peroxyde d'hydrogène H_2O_2, … sont aussi obtenus par oxydation anodique.

- De nombreux métaux, comme le zinc ou le cuivre, sont préparés, ou purifiés, par électrolyse de solutions contenant leurs cations.

Les métaux très réducteurs comme les métaux alcalins (sodium, potassium, etc.) ne peuvent pas être préparés par électrolyse de solutions aqueuses de leurs cations car la réduction de l'eau, solvant, en dihydrogène se produirait avant la réduction de leur cation (Na^+ (aq), K^+ (aq), …). On les prépare par électrolyse, dite **ignée**, d'un de leur composé ionique fondu, et non plus dissous dans l'eau.

- Des dépôts métalliques sont effectués par électrolyse à la surface de divers objets pour en améliorer l'aspect ou les performances [**Doc. 11**].

Doc. 11 *L'argenture est réalisée par électrolyse.*

Exercice d'entraînement 3

Production industrielle du zinc

L'électrolyse constitue un des procédés industriels d'obtention du zinc. Elle est réalisée vers 40 °C, avec une solution de sulfate de zinc, Zn^{2+} (aq) + SO_4^{2-} (aq), et d'acide sulfurique, $2\,H^+$ (aq) + SO_4^{2-} (aq), dans des cellules à électrolyse comportant une anode en plomb et une cathode en aluminium.

L'intensité du courant continu imposé est I = 10 kA. Un gaz se forme à l'anode. Le zinc formé à la cathode en est détaché toutes les 48 heures.

1. a. Quelles sont les réactions susceptibles de se produire à l'anode ?

b. Quelle est celle qui se produit réellement ?

2. En déduire le bilan de l'électrolyse.

3. Quelle masse de zinc est recueillie à une cathode toutes les 48 heures ?

4. Quel est le volume de gaz recueilli pendant cette durée à une anode ?

Données : F = 9,65 × 10⁴ C . mol⁻¹ ;

volume molaire des gaz : V_m = 25 L . mol⁻¹ ;

couples oxydant / réducteur :

Zn^{2+} (aq) / Zn (s) ; $S_2O_8^{2-}$ (aq) / SO_4^{2-} (aq) ; H^+ (aq) / H_2 (g) ;

O_2 (g) / H_2O (ℓ) ; Pb^{2+} (aq) / Pb (s).

1. a. Les équations des oxydations possibles à l'anode s'écrivent :

$$Pb\,(s) = Pb^{2+}\,(aq) + 2\,e^- \qquad (1)$$

$$H_2O\,(\ell) = \frac{1}{2}\,O_2\,(g) + 2\,H^+\,(aq) + 2\,e^- \qquad (2)$$

$$2\,SO_4^{2-}\,(aq) = S_2O_8^{2-}\,(aq) + 2\,e^- \qquad (3)$$

b. Un gaz se forme à l'anode, il ne peut s'agir que du dioxygène, formé par la réaction (2).

Pour s'entraîner : Ex. 7

2. Le zinc qui se dépose sur la cathode est formé par la réduction d'équation :

$$Zn^{2+}\,(aq) + \mathbf{2}\,e^- = Zn\,(s) \qquad (4)$$

D'où le bilan de l'électrolyse :

$$Zn^{2+}\,(aq) + H_2O\,(\ell) = Zn\,(s) + \frac{1}{2}\,O_2\,(g) + 2\,H^+\,(aq) \qquad (5)$$

3. L'équation de la réaction (4) montre que la quantité d'électrons utilisés est égale au **double** de la quantité de zinc formé :

$$n(e^-) = \mathbf{2}\,n(Zn)$$

La quantité d'électricité Q mise en jeu dans une cellule d'électrolyse traversée par un courant d'intensité constante I pendant la durée Δt vaut :

$$Q = I\,.\,\Delta t = n(e^-)\,.\,F$$

$$\text{d'où :}\quad n(Zn) = \frac{n(e^-)}{2} = \frac{I\,.\,\Delta t}{2F}$$

$$\text{soit :}\quad m(Zn) = n(Zn)\,.\,M(Zn) = \frac{I\,.\,\Delta t\,.\,M(Zn)}{2F}$$

$$m(Zn) = \frac{10\times10^3\times48\times3600\times65{,}4}{2\times9{,}65\times10^4} = 5{,}9\times10^5\ \text{g}$$

soit : $\mathbf{m(Zn) = 0{,}59\ t}$

4. D'après l'équation de l'électrolyse, la quantité de dioxygène formé est égale à la moitié de la quantité de zinc formé, d'où :

$$V(O_2) = n(O_2)\,.\,V_m = \frac{n(Zn)\,.\,V_m}{2} = \frac{I\,.\,\Delta t\,.\,V_m}{4F}$$

$$\text{soit :}\quad \mathbf{V(O_2)} = \frac{10\times10^3\times48\times3600\times25}{4\times9{,}65\times10^4} = \mathbf{1{,}1\times10^5\ L}$$

Exercices du chapitre Chimie 11 : Transformations forcées

Applications directes

Réaliser une transformation forcée

(§ 1 du cours)

1. Étudier un système électrochimique

1. Écrire, avec un nombre stœchiométrique égal à 1 pour le cuivre, l'équation de la réaction entre le cuivre et le dichlore en solution. À 25 °C, la constante d'équilibre associée vaut : $K = 3{,}9 \times 10^{35}$

2. On prépare une solution S en mélangeant 10 mL d'une solution d'eau de dichlore Cl_2 (aq) à 0,05 mol.L^{-1} et 90 mL d'une solution de chlorure de cuivre (II), Cu^{2+} (aq) + 2 Cl^- (aq), à 0,1 mol.L^{-1}. On introduit 50 mL de S dans un tube en U contenant dans une de ses branches une petite lame de cuivre et dans l'autre une électrode en graphite. Comment ce système va-t-il évoluer spontanément ?

3. On introduit le reste de la solution S dans un autre tube en U dont on a relié les électrodes de graphite et de cuivre par un ampèremètre. Un courant traverse cet ampèremètre ; des ions cuivre (II) sont formés au voisinage de l'électrode de cuivre et du dichlore est consommé au voisinage de celle de graphite.

a. Écrire l'équation de la réaction se produisant à l'électrode de cuivre. Quelle est sa nature ?

b. Écrire l'équation de la réaction se produisant à l'électrode de graphite. Quelle est sa nature ?

c. Quel est le sens de déplacement des électrons dans l'ampèremètre ? En déduire le sens du courant et préciser dans quel sens l'ampèremètre a été branché, s'il a indiqué une valeur positive lors de cette expérience.

4. On relie les deux électrodes par un générateur de tension continue branché en série avec l'ampèremètre de façon que celui-ci soit traversé par un courant de sens inverse à celui observé en **3**.

Quel est alors le sens d'évolution du système considéré ? Justifier.

Données : le solvant et l'électrode de graphite n'interviennent pas. Couples oxydant / réducteur : Cu^{2+} (aq) / Cu (s) ; Cl_2 (aq) / Cl^- (aq).

2. Étudier la nature d'une transformation

1. Écrire l'équation de la réaction qui se produit entre le zinc et le dibrome en solution avec un nombre stœchiométrique égal à 1 pour le zinc.

À 25 °C, la constante d'équilibre associée vaut $K = 2{,}4 \times 10^{62}$.

2. On dispose d'une solution S de bromure de zinc(II) :

$$Zn^{2+} \text{ (aq)} + 2\, Br^- \text{ (aq)},$$

à 0,1 mol.L^{-1} et $1{,}0 \times 10^{-3}$ mol.L^{-1} en dibrome Br_2 (aq).

On l'introduit dans un tube en U contenant dans une de ses branches une petite lame de zinc et dans l'autre une électrode en graphite.

On relie ces deux électrodes par un ampèremètre branché en série avec un générateur de tension continue imposant une tension telle que l'ampèremètre soit traversé par un courant allant de l'électrode de zinc vers l'électrode de graphite.

On observe alors un jaunissement marqué de la solution au voisinage de l'électrode de graphite ; une pesée de l'électrode de zinc avant et après l'expérience montre qu'un dépôt s'est formé à sa surface.

a. Quelle est la nature de la réaction qui se produit à l'électrode de zinc ? Écrire son équation.

b. Quelle est la nature de la réaction qui se produit à l'électrode de graphite ? Écrire son équation.

c. Quel est le sens d'évolution du système considéré ? Justifier.

Données : le solvant et le graphite n'interviennent pas ; couples oxydant / réducteur : Zn^{2+} (aq) / Zn (s) ; Br_2 (aq) / Br^- (aq).

Connaître le principe d'une électrolyse

(§ 2 du cours)

3. Utiliser un volume de gaz formé

On électrolyse pendant 25 min une solution de chlorure de fer (III), Fe^{3+} (aq) + 3 Cl^- (aq), acidifiée à l'acide chlorhydrique avec un courant continu dont l'intensité I est maintenue constante. La réaction d'électrolyse a pour équation :

$$2Cl^- \text{ (aq)} + 2\, Fe^{3+} \text{ (aq)} = Cl_2 \text{ (g)} + 2\, Fe^{2+} \text{ (aq)}$$

1. Écrire les équations des réactions aux électrodes.

2. Le volume de dichlore dégagé vaut $V(Cl_2) = 62$ mL. Déterminer I.

Données : F = 9,65 × 10^4 C.mol.L^{-1} ; volume molaire des gaz dans les conditions de l'expérience : $V_m = 25$ L.mol.L^{-1}.

4. Déterminer la masse d'un produit formé

On réalise l'électrolyse d'une solution de nitrate de plomb (II), Pb^{2+} (aq) + 2 NO_3^- (aq), en reliant la borne positive d'un générateur de tension continue à une électrode en graphite et sa borne négative à une électrode de plomb. Il se produit un dépôt de plomb sur la cathode et un dégagement de dioxygène à l'anode. L'électrolyse dure 2,0 h ; l'intensité I du courant est maintenue constante : $I = 0{,}25$ A.

1. Quelle est la quantité d'électricité qui a traversé l'électrolyseur ?

2. Quelle est la masse de plomb qui s'est déposé à la cathode ?

Données : couple oxydant / réducteur : Pb^{2+} (aq) / Pb (s) ;
F = 9,65 × 10^4 C.mol.L^{-1}.

5. Établir le bilan d'une électrolyse

On veut réaliser l'électrolyse d'une solution aqueuse de sulfate de cuivre (II), Cu^{2+} (aq) + SO_4^{2-} (aq), entre deux électrodes inattaquables.

1. Quelles sont les réactions susceptibles de se produire à l'anode ? Écrire leurs équations.

2. Quelles sont les réactions susceptibles de se produire à la cathode ? Écrire leurs équations.

3. À quelle borne du générateur est reliée l'anode ?

4. Lorsque le courant traverse l'électrolyseur, un dépôt rougeâtre se produit à la cathode et un dégagement gazeux apparaît à l'anode. Ce gaz ravive l'incandescence d'une bûchette. En déduire l'équation de la réaction d'électrolyse.

6. Étudier une électrolyse

On veut effectuer l'électrolyse d'une solution d'acide sulfurique, 2 H^+ (aq) + SO_4^{2-} (aq), entre une électrode de cuivre reliée à la borne positive d'un générateur de tension continue et une électrode de graphite.

1. Quelles sont les réactions susceptibles de se produire à l'anode ? Écrire leurs équations.

2. Quelles sont les réactions susceptibles de se produire à la cathode ? Écrire leurs équations.

3. Lorsque le courant passe dans l'électrolyseur, un dégagement de dihydrogène apparaît à la cathode et la solution bleuit au voisinage de l'anode.

En déduire l'équation de la réaction qui a lieu lors de l'électrolyse.

Données : couples oxydant-réducteur :
SO_4^{2-} (aq) / SO_2 (g) ; Cu^{2+} (aq) / Cu (s) ;
$S_2O_8^{2-}$ (aq) / SO_4^{2-} (aq) ; H^+ (aq) / H_2 (g) ; O_2 (g) / H_2O (ℓ).

8. Exploiter la nature des produits d'une électrolyse

Une des méthodes de préparation industrielle du manganèse métallique est l'électrolyse de solutions de sulfate de manganèse (II), Mn^{2+} (aq) + SO_4^{2-} (aq), acidifiées par du sulfate d'ammonium, 2 NH_4^+ (aq) + SO_4^{2-} (aq), avec des électrodes inertes.

1. Écrire les équations des réactions susceptibles de se produire à l'anode.

2. Écrire les équations des réactions susceptibles de se produire à la cathode.

3. En fait, dans les conditions de l'électrolyse, on observe un dépôt métallique accompagné d'un dégagement gazeux sur l'anode et un dégagement gazeux à la cathode. Quelles sont les réactions qui se produisent effectivement lors de cette électrolyse ? Peut-on déduire de la quantité d'électricité qui a circulé la masse de manganèse formé ?

Données : couples oxydant/réducteur :
H^+ (aq) / H_2 (g) ; Mn^{2+} (aq) / Mn (s) ;
O_2 (g) / H_2O (ℓ) ; $S_2O_8^{2-}$ (aq) / SO_4^{2-} (aq).

9. Déterminer la constante de Faraday

On réalise l'électrolyse d'une solution de sulfate de cuivre (II), Cu^{2+} (aq) + SO_4^{2-} (aq), à 1 mol.L^{-1} entre des électrodes de cuivre.

Le bilan de cette électrolyse est un dépôt de cuivre à la cathode et une oxydation du cuivre à l'anode.

1. a. Écrire les équations des réactions aux électrodes.

b. Pourquoi cette électrolyse est-elle dite à anode soluble ?

2. L'électrolyse dure 30 min, l'intensité du courant qui traverse l'électrolyseur est maintenue constante et égale à 311 mA.

Quelle est la quantité d'électricité mise en jeu ?

3. a. La masse de l'anode a diminué de 0,18 g et celle de la cathode a augmenté de 0,19 g. Quelle est la quantité de cuivre qui a été :

- consommée à l'anode ?
- formée à la cathode ?

b. Soit *n* la valeur moyenne de ces deux quantités. En déduire une valeur de la constante de FARADAY.

Utilisation des acquis

10. Fabrication de centimes d'euros

Cet exercice est un questionnaire à réponses ouvertes et courtes. À chaque affirmation, répondre par *vrai* ou *faux*. Toute réponse doit être accompagnée de justifications ou de commentaires brefs (définitions, calculs, exemples ou contre-exemples, ...).

1. Dans l'industrie monétaire, on cuivre une rondelle d'acier appelée *flan* pour obtenir certaines pièces de monnaies comme les pièces de 1, 2 et 5 centimes d'euros. Après avoir subi plusieurs dégraissages chimiques et électrolytiques, suivis de différents rinçages, le cuivrage du flan s'effectue par électrolyse d'une solution de nitrate de cuivre (II), Cu^{2+} (aq) + 2 NO_3^- (aq).

L'électrolyse est :

a. une transformation chimique forcée ;

b. une transformation chimique spontanée.

2. La demi-équation d'oxydoréduction modélisant la réaction qui a lieu au niveau de la rondelle métallique est :

a. $Cu\ (s) = Cu^{2+}\ (aq) + 2\ e^-$

b. $Cu^{2+}\ (aq) + 2\ e^- = Cu\ (s)$

c. $NO_3^-\ (aq) + 4\ H_3O^+\ (aq) + 3\ e^- = NO\ (g) + 6\ H_2O\ (\ell)$

3. Cette rondelle est reliée à la borne :

a. positive du générateur de tension continue ;

b. négative du générateur de tension continue.

4. Ce flan constitue donc :

a. l'anode de l'électrolyseur ;

b. la cathode de l'électrolyseur.

5. Pour maintenir constante la concentration en ions cuivre (II) Cu^{2+} dans l'électrolyte :

a. on place une électrode de cuivre à l'anode ;

b. on place une électrode de cuivre à la cathode ;

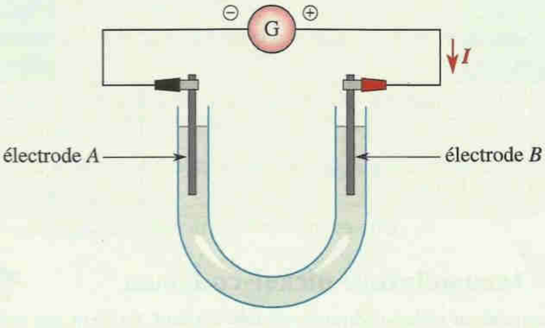
c. on rajoute de l'eau pure dans l'électrolyseur.

D'après bac, Réunion, 2004

12. Traitement de l'eau d'une piscine

I. Électrolyse d'une solution aqueuse de chlorure de sodium au laboratoire

Pour déterminer les produits de l'électrolyse d'une solution de chlorure de sodium, on réalise l'expérience suivante au laboratoire (voir figure ci-après). Un tube en U contient une solution de chlorure de sodium, Na^+ (aq) + Cl^- (aq). Deux électrodes A et B sont reliées chacune à l'une des bornes, positive ou négative, d'un générateur de tension continue G.



Après plusieurs minutes de fonctionnement, on effectue des tests d'identification des produits formés.

– À une électrode, il s'est formé un dégagement de dichlore.

– À l'autre électrode, il s'est formé un dégagement de dihydrogène et il est apparu des ions hydroxyde HO^-.

L'équation de la réaction modélisant l'électrolyse est :

$$2\ H_2O\ (\ell) + 2\ Cl^-\ (aq) = H_2\ (g) + Cl_2\ (g) + 2\ HO^-\ (aq) \quad (1)$$

Données : couples oxydant / réducteur :

$H_2O\ (\ell)$; $H_2\ (g)$; $Cl_2\ (g)\ /\ Cl^-\ (aq)$; $O_2\ (g)\ /\ H_2O\ (\ell)$; $ClO^-\ (aq)\ /\ Cl_2\ (g)$

1. À partir des indications de l'énoncé, identifier les deux couples oxydant/réducteur mis en jeu dans l'équation (1).

2. En déduire l'espèce chimique oxydée.

3. Identifier l'électrode (*A* ou *B*) à laquelle se produit l'oxydation. Quel gaz se dégage à cette électrode ?

2. Étude d'un électrolyseur de piscine

Dans certaines piscines, on ajoute à l'eau de la piscine du chlorure de sodium. Après pompage, l'eau est traitée par électrolyse. L'électrolyseur peut être représenté par une cellule comprenant deux électrodes et un coffret d'alimentation électrique délivrant une tension continue d'environ 10 V. L'intensité du courant, considérée comme constante, vaut $I = 20$ A.

Aide au calcul : $N_A.e = 1{,}0 \times 10^5\ C.mol^{-1}$ avec N_A constante d'AVOGADRO et e charge élémentaire.

1. Dans ce dispositif, l'électrolyse de la solution de chlorure de sodium est modélisée par l'équation donnée en **I**.

a. Recopier et compléter le tableau d'avancement donné ci-après.

b. En déduire la relation entre la quantité $n(e^-)$, en mole, d'électrons échangés et la quantité $n_1(Cl_2)$ de dichlore formé lors de la réaction d'équation (1).

2. Dans cet électrolyseur, les ions hydroxyde et le dichlore formé sont consommés lors d'une nouvelle transformation chimique, supposée rapide et totale, dont l'équation, dite équation (2), est la suivante : $Cl_2\ (g) + 2HO^-\ (aq) = ClO^-\ (aq) + Cl^-\ (aq) + H_2O\ (\ell)$

Établir la relation entre la quantité $n(ClO^-)$ d'ions hypochlorite formés et la quantité $n_2(Cl_2)$ de dichlore consommé dans la réaction d'équation (2).

3. La transformation associée à l'équation (2) étant supposée totale et rapide, en déduire la relation entre $n(e^-)$ et $n(ClO^-)$.

4. En déduire et calculer la quantité de matière maximale d'ions hypochlorite que peut fournir cet appareil en une heure de fonctionnement.

État	Avancement	$2H_2O\ (\ell)$ +	$2Cl^-\ (aq)$ =	$H_2\ (g)$ +	$Cl_2\ (g)$ +	$2HO^-\ (aq)$	Quantité (mol) d'électrons échangés
initial	0	excès	$n(Cl^-)_i$	0	0	0	0
en cours	x	excès					
final	x_f	excès					

D'après bac, France métropolitaine, septembre 2005

13. Accumulateur nickel-cadmium

L'accumulateur nickel-cadmium est très courant. Sa f.e.m. est voisine de 1,3 V. Son électrolyte est constitué de potasse, K^+ (aq) + HO^- (aq). Lors de sa décharge, les réactions qui ont lieu aux électrodes correspondent au sens direct des équations :

$$NiO\ (OH)\ (s) + H_2O\ (\ell) + e^- = Ni\ (OH)_2\ (s) + HO^-\ (aq)$$
$$Cd\ (s) + 2\ HO^-\ (aq) = Cd\ (OH)_2\ (s) + 2\ e^-$$

1. Quelle est la borne positive de ce générateur ?

2. a. Quels sont les couples mis en jeu dans cet accumulateur ?

b. Écrire la réaction de fonctionnement d'un générateur nickel-cadmium.

3. Ce générateur a pour schéma conventionnel :

$Cd(s)\ |\ Cd(OH)_2(s)\ ||\ K^+\ (aq) + HO^-\ (aq)\ ||$
$NiO(OH)(s)\ |\ Ni(OH)_2(s)\ |\ Ni(s)$

Quel est le rôle du nickel ? SOS

4. a. À quelle électrode faut-il relier la borne positive d'un générateur de tension continue pour recharger cet accumulateur ? SOS

b. Donner l'équation de la réaction traduisant la charge de l'accumulateur.

Chimie 12 : Synthèse et hydrolyse des esters

Activités préparatoires

A. Synthèse d'un produit odorant

- Dans un erlenmeyer, introduire environ 5 mL d'éthanol puis 5 mL d'acide éthanoïque (ou acétique) et quelques gouttes d'acide sulfurique.
- Adapter un condenseur à air et agiter le mélange pendant quelques minutes dans un bain-marie bouillant **[Doc. 1a]**.
- Verser le mélange dans un verre à pied contenant une solution saturée de chlorure de sodium **[Doc. 1b]**.
- Comparer, en utilisant des languettes de papier-filtre, les odeurs de l'éthanol, de l'acide éthanoïque et de la phase organique surnageant dans le verre à pied.
- Recommencer toute la manipulation *sans ajouter d'acide sulfurique* dans le mélange initial. Observer le contenu du verre à pied en fin de manipulation.

Doc. 1. *(a) Chauffage des réactifs au bain-marie.*
(b) Il apparaît deux phases.

1. Quel est le rôle du condenseur à air ?

2. Peut-on affirmer qu'une réaction chimique s'est produite dans l'erlenmeyer ?

3. L'éthanol et l'acide éthanoïque sont très solubles dans l'eau salée, alors que le produit formé l'est très peu. Justifier alors la dernière étape de la synthèse appelée relargage.*

4. Une réaction s'est-elle produite lors de la seconde manipulation ? Quel peut être le rôle de l'acide sulfurique dans la réaction entre l'éthanol et l'acide éthanoïque ?

Voir § 2 et 3 du cours, p. 275 et 277

B. L'éthanoate d'éthyle : un exemple d'ester

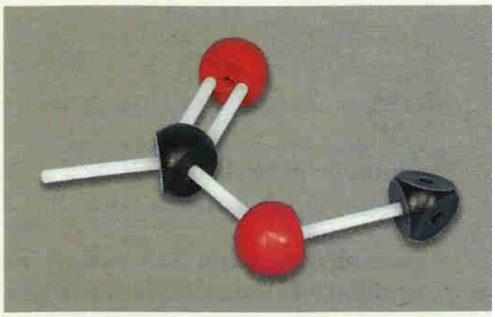
L'espèce organique synthétisée à *l'activité préparatoire* A est l'éthanoate (ou acétate) d'éthyle ; c'est un exemple d'ester.

1. Écrire les formules semi-développées et topologiques de l'éthanol et de l'acide éthanoïque.

*2. À l'aide de la formule du groupe caractéristique ester donnée ci-contre **[Doc. 2]**, proposer une formule semi-développée pour l'éthanoate d'éthyle, sachant que lors de la réaction il se forme également de l'eau.*

3. Écrire alors l'équation de la synthèse de l'éthanoate d'éthyle.

Voir § 2.1 et 3 du cours, p. 275 et 277



Doc. 2 *Groupe caractéristique ester.*

Qu'est-ce qu'un ester ?
Comment le synthétiser ?

Chimie 12 : Synthèse et hydrolyse des esters

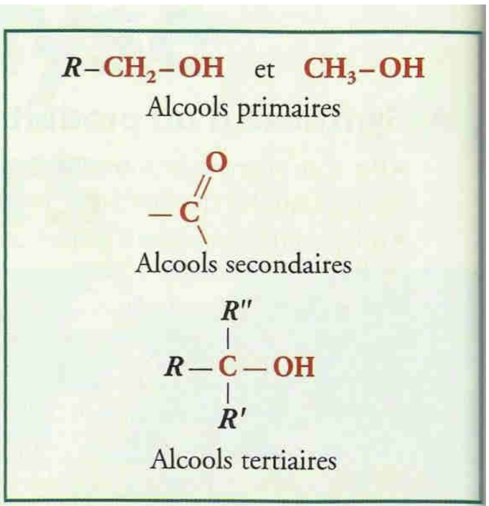
1. Quelles espèces utilise-t-on pour synthétiser des esters ?

Précisons la formule et le nom des espèces oxygénées qui seront nécessaires à la synthèse des esters (voir *paragraphe 3* et *chapitre 14*).

1.1 Alcools et phénols

Un alcool est une espèce organique dans laquelle un *groupe hydroxyle* –OH est fixé sur un atome de carbone tétragonal.

La formule générale d'un alcool à chaîne carbonée saturée* non cyclique est $C_nH_{2n+1}-OH$, souvent notée $R-OH$.
Suivant le nombre de chaînes carbonées portées par l'atome de carbone fonctionnel, un alcool est **primaire, secondaire** ou **tertiaire** [Doc. 1].



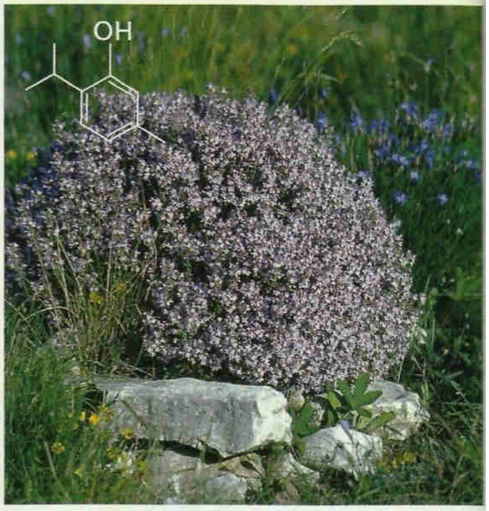
Doc. 1 *Les trois classes d'alcool.*

Le nom d'un alcool dérive de celui de l'alcane de même squelette carboné en remplaçant le *–e* final par la terminaison *–ol*, précédée de l'indice de position, le plus petit possible, du groupe hydroxyle sur la chaîne carbonée principale.

Ainsi a-t-on le méthanol CH_3-OH, l'éthanol C_2H_5-OH, le propan-1-ol $CH_3-CH_2-CH_2-OH$, le propan-2-ol $CH_3-CHOH-CH_3$…

Un phénol est un composé organique dans lequel le groupe hydroxyle –OH est porté par un cycle benzénique.

L'atome de carbone fonctionnel d'un phénol est **trigonal** [Doc. 2].

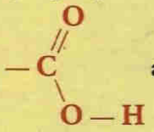


Doc. 2 *Le thymol, présent dans le thym et utilisé en aromathérapie, n'est pas un alcool. Il fait partie de la famille des phénols.*

Pour s'entraîner : Ex. 1 et 3

1.2 Acides carboxyliques

Un acide carboxylique possède le groupe caractéristique



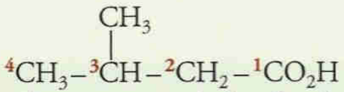
$$-C\overset{\displaystyle O}{\underset{\displaystyle O-H}{}}$$

appelé *groupe carboxyle.*

La formule générale d'un acide à chaîne carbonée saturée non cyclique est $C_nH_{2n+1}-CO_2H$, souvent notée $R-CO_2H$.

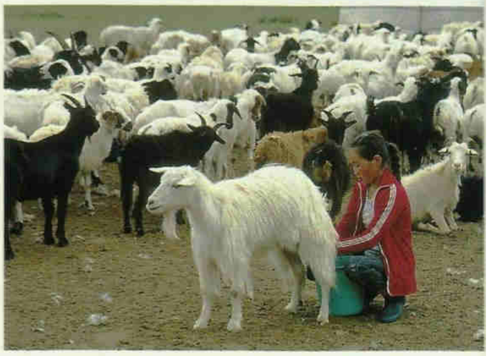
Le nom d'un acide carboxylique dérive de celui de l'alcane de même squelette carboné en remplaçant le *–e* final par la terminaison *–oïque*, l'ensemble étant précédé du mot *acide*.

La chaîne carbonée principale est numérotée à partir du groupe carboxyle $-{}^1CO_2H$. Par exemple, l'acide 3-méthylbutanoïque a pour formule :



$${}^4CH_3-{}^3\underset{}{\overset{\displaystyle CH_3}{\overset{|}{C}H}}-{}^2CH_2-{}^1CO_2H$$

Les acides peuvent être obtenus par oxydation des alcools primaires ; cependant, nombre d'entre eux sont d'origine naturelle [Doc. 3].

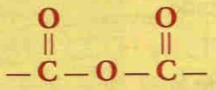


Doc. 3 *L'acide hexanoïque de formule $CH_3-(CH_2)_4-CO_2H$ peut être extrait du lait de chèvres ; c'est la raison pour laquelle on l'appelle aussi acide caproïque.*

Pour s'entraîner : Ex. 4 et 5

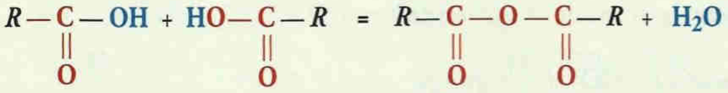
1.3 Anhydrides d'acide

Un anhydride d'acide est un composé organique qui possède le groupe caractéristique



$$-\overset{\overset{\displaystyle O}{\|}}{C}-O-\overset{\overset{\displaystyle O}{\|}}{C}-$$

Il résulte de l'élimination d'une molécule d'eau entre deux molécules d'acide carboxylique, selon l'équation :

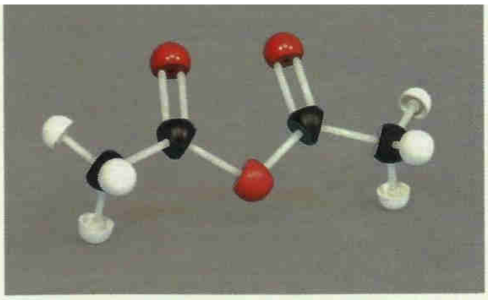


$$R-\underset{\underset{\displaystyle O}{\|}}{C}-OH + HO-\underset{\underset{\displaystyle O}{\|}}{C}-R = R-\underset{\underset{\displaystyle O}{\|}}{C}-O-\underset{\underset{\displaystyle O}{\|}}{C}-R + H_2O$$

Un anhydride se nomme en remplaçant le mot *acide* par le mot *anhydride* dans le nom de l'acide carboxylique correspondant.

Ainsi, l'acide éthanoïque CH_3-CO_2H donne, par déshydratation*, l'anhydride éthanoïque $(CH_3-CO)_2O$ [**Doc. 4**].

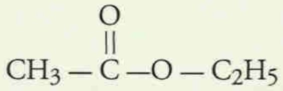
Pour s'entraîner : Ex. 7



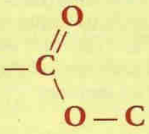
Doc. 4 *Modèle moléculaire de l'anhydride éthanoïque (ou anhydride acétique).*

2. Qu'est-ce qu'un ester ?

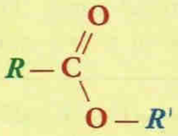
2.1 Groupe caractéristique

L'analyse de la structure de l'éthanoate d'éthyle  $CH_3-\overset{\overset{\displaystyle O}{\|}}{C}-O-C_2H_5$ à l'*activité préparatoire B*, p. 273, permet de définir un ester :

Un ester est un composé organique qui possède le groupe caractéristique :

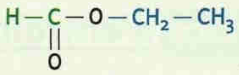


La formule générale des esters s'écrit :



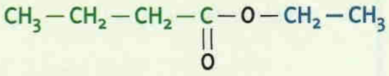
***R* peut désigner une chaîne carbonée ou un atome d'hydrogène, alors que R' correspond nécessairement à une chaîne carbonée [Doc. 5 et 6].**

Doc. 5 *Deux esters parfument ce dessert, le méthanoate d'éthyle :*



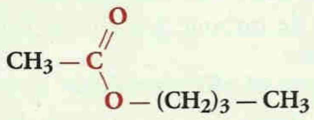
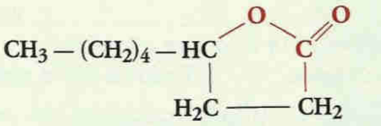
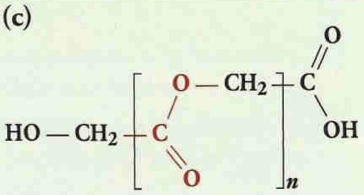
$$H-\underset{\underset{\displaystyle O}{\|}}{C}-O-CH_2-CH_3$$

présent dans le rhum et le butanoate d'éthyle :



$$CH_3-CH_2-CH_2-\underset{\underset{\displaystyle O}{\|}}{C}-O-CH_2-CH_3$$

apporté par l'ananas.

Formule du composé	(a) 	(b) 	(c) 
Produit contenant ce composé	pomme, banane	noix de coco	fil de suture résorbable

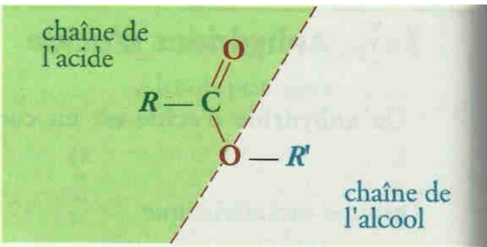
Doc. 6 *Exemples d'ester linéaire (a), d'ester cyclique (lactone) (b), de polyester (c).*

Voir exercice 28

2.2 Nomenclature des esters

Dans l'*activité préparatoire A*, p. 273, nous avons synthétisé un **ester**, l'éthanoate d'éthyle, par réaction entre un **acide carboxylique**, l'acide éthanoïque et un **alcool**, l'éthanol.

Cette méthode de synthèse est générale (voir *paragraphe 3*) ; l'analyse de la formule générale des esters permet de retrouver l'alcool et l'acide carboxylique dont découle l'ester :
– en remplaçant, dans la formule générale des ***esters*** $R-COOR'$, la chaîne R' par un atome d'hydrogène **H**, on obtient la formule d'un ***acide carboxylique*** $R-COOH$;
– en remplaçant, dans la formule générale des ***esters*** $R-COOR'$, le groupe $R-CO$ par un atome d'hydrogène **H**, on obtient la formule d'un ***alcool*** (ou d'un phénol) $HO-R'$ **[Doc. 7]**.

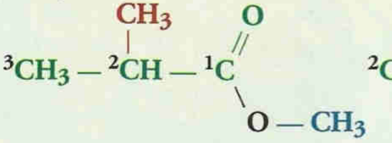


Doc. 7 *Origine des chaînes carbonées dans un ester*

Cette analyse conduit à la nomenclature systématique des esters :

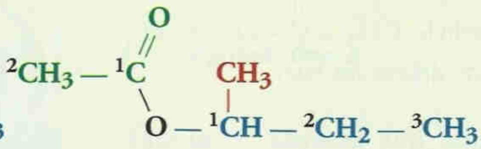
Le nom d'un ester comporte deux termes :
- **le premier, qui se termine en *– oate*, désigne la chaîne dite principale provenant de l'acide carboxylique ; cette chaîne est, si nécessaire, numérotée à partir de l'atome de carbone fonctionnel ;**
- **le second, qui se termine en *– yle*, est le nom du groupe alkyle provenant de l'alcool ; cette chaîne est, si nécessaire, numérotée à partir de l'atome de carbone lié à l'atome d'oxygène.**

Exemples :



$${}^{3}CH_3-{}^{2}CH(CH_3)-{}^{1}C(=O)-O-CH_3$$

2-méthylpropanoate de méthyle

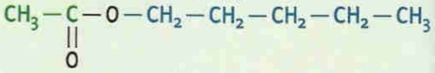


$${}^{2}CH_3-{}^{1}C(=O)-O-{}^{1}CH(CH_3)-{}^{2}CH_2-{}^{3}CH_3$$

éthanoate de 1-méthylpropyle

Certains esters ont conservé leur nom trivial qui indique généralement leur origine naturelle **[Doc. 8]**.

Doc. 8 *L'éthanoate de pentyle :*



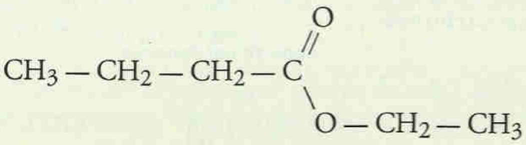
$$CH_3-C(=O)-O-CH_2-CH_2-CH_2-CH_2-CH_3$$

au parfum de poire est plus connu sous le nom d'acétate d'amyle. Il peut être obtenu par réaction de l'acide acétique (du latin : vinaigre) avec l'alcool amylique (du latin amylum *: amidon). Cet alcool était jadis extrait de la pomme de terre, tubercule riche en amidon.*

Exercice d'entraînement 1

Formule et nom d'ester

1. L'ester *A* de formule :



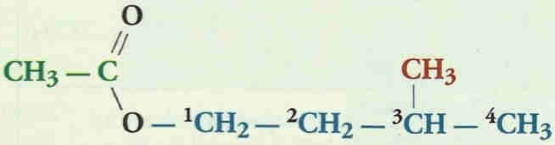
$$CH_3-CH_2-CH_2-C(=O)-O-CH_2-CH_3$$

a une odeur d'ananas. Identifier l'acide et l'alcool dont il dérive ; en déduire son nom.

2. L'éthanoate de 3-méthylbutyle, noté *B*, a une odeur de poire. Écrire sa formule semi-développée.

1. La chaîne provenant de l'acide est linéaire et possède quatre atomes de carbone : elle provient de l'**acide butanoïque.** La chaîne provenant de l'alcool possède deux atomes de carbone : elle provient de l'**éthanol**.
A est donc le **butanoate d'éthyle.**

2. L'acide dont dérive *B* est l'**acide éthanoïque** CH_3-CO_2H.
La seconde chaîne, provenant de l'alcool, possède une chaîne principale ayant quatre atomes de carbone (groupe **butyle**) avec une ramification **méthyle** sur le troisième atome de carbone à partir de l'atome d'oxygène, d'où la formule :



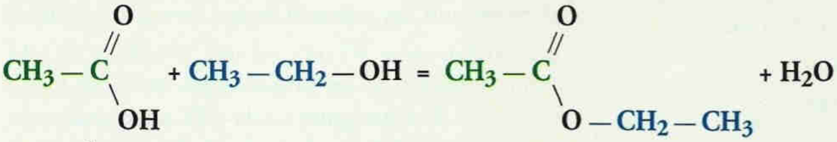
$$CH_3-C(=O)-O-{}^{1}CH_2-{}^{2}CH_2-{}^{3}CH(CH_3)-{}^{4}CH_3$$

Pour s'entraîner : Ex. 9 et 10

3. Comment synthétiser un ester ?

3.1 Synthèse de l'éthanoate d'éthyle

L'ester synthétisé à l'*activité préparatoire A*, p. 273 par réaction de l'acide éthanoïque (ou acétique) CH_3-CO_2H avec l'éthanol CH_3-CH_2-OH, en présence de traces d'acide sulfurique, est l'éthanoate (ou acétate) d'éthyle **[Doc. 9]** ; sa formation s'accompagne de celle de l'eau selon l'équation :



$$CH_3-C(=O)-OH + CH_3-CH_2-OH = CH_3-C(=O)-O-CH_2-CH_3 + H_2O$$

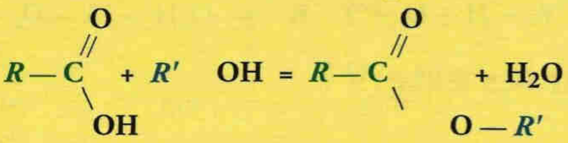
L'ion H^+, fourni par l'acide sulfurique, accélère la réaction sans figurer dans son équation : c'est un **catalyseur**[1,2].

Doc. 9 *L'acétate d'éthyle, d'odeur agréable, est souvent utilisé comme solvant dans les vernis, les colles et les peintures.*

3.2 Généralisation

La méthode utilisée pour synthétiser l'éthanoate d'éthyle est générale :

Un ester peut être obtenu par la réaction d'un acide carboxylique $R-CO_2H$ avec un alcool $R'-OH$ selon l'équation :

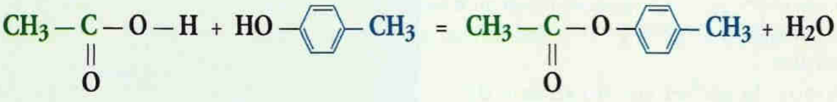


$$R-C(=O)-OH + R'-OH = R-C(=O)-O-R' + H_2O$$

acide + alcool = ester + eau

L'ion H^+ est un catalyseur de cette synthèse.

- Nous verrons au *chapitre 14* qu'il est possible de remplacer l'acide carboxylique par son anhydride pour synthétiser un ester.
- Les phénols réagissent comme les alcools avec les acides carboxyliques pour donner des esters, en présence d'ions H^+. Ainsi, l'acide éthanoïque en réagissant avec le paracrésol, en milieu acide, donne un ester à odeur de fleur de narcisse[3] :



acide éthanoïque — paracrésol — éthanoate de paracrésyle — eau

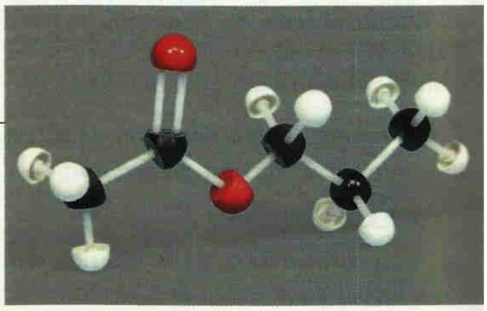
3.3 Rendement d'une synthèse d'ester

Activité 1

Comment déterminer le rendement de la synthèse d'un ester ?

On réalise la synthèse de l'éthanoate de propyle **[Doc. 10]** en faisant réagir, en présence d'acide sulfurique, une quantité n_i(acide) d'un acide A avec une quantité n_i(alcool) d'un alcool B telles que : $n_i(\text{alcool}) < n_i(\text{acide})$.
On obtient ainsi une masse d'ester m_{exp}(ester).

Identifier A et B et exprimer le rendement de la synthèse.



Doc. 10 *Modèle moléculaire de l'éthanoate de propyle.*

---

[1] Un catalyseur est une substance qui accélère une réaction chimique, sans être ni un réactif ni un produit de la réaction. Il ne figure donc pas dans l'équation de la réaction.
Un catalyseur est souvent utilisé en petites quantités.

[2] L'acide sulfurique H_2SO_4, l'acide phosphorique H_3PO_4 et l'acide paratoluènesulfonique (APTS) : $CH_3-C_6H_4-SO_3H$, sont les acides les plus souvent utilisés comme catalyseurs dans la **synthèse** des esters.

[3] L'aspirine est aussi un ester de phénol.

> Exploitation

A est l'acide éthanoïque CH_3-CO_2H et *B* est le propan-1-ol $CH_3-CH_2-CH_2-OH$; ils réagissent selon l'équation :

$$CH_3-CO_2H + CH_3-CH_2-CH_2-OH = CH_3-CO_2-CH_2-CH_2-CH_3 + H_2O$$

Le rendement ρ de la synthèse est égal au quotient de la quantité d'ester expérimentalement obtenu, soit n_{exp}(ester), par la quantité maximale d'ester attendu, soit n_{max}(ester), d'où :

$$\rho = \frac{n_{exp}(\text{ester})}{n_{max}(\text{ester})}$$

soit d'après l'équation de la réaction :

$$\rho = \frac{n_{exp}(\text{ester})}{n(\text{réactif limitant})}$$

Dans le cas présent, l'alcool est le réactif limitant, aussi :

$$n_{max}(\text{ester}) = n_i(\text{alcool})$$

et

$$\rho = \frac{n_{exp}(\text{ester})}{n_i(\text{alcool})} = \frac{m_{exp}(\text{ester})}{M(\text{ester}).n_i(\text{alcool})}$$

> *Pour s'entraîner : Ex. 12 et 15*

4. Que donne l'action de l'eau sur les esters ?

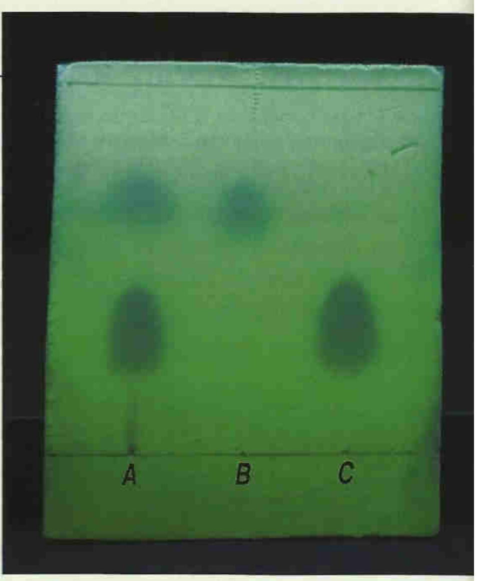
4.1 Étude expérimentale

Activité 2

Que se passe-t-il lorsqu'on chauffe, en milieu acide, un ester et de l'eau ?

- Chauffer à reflux et sous agitation pendant environ 30 min un mélange constitué de 10 mL d'éthanoate de benzyle $CH_3-CO_2-CH_2-C_6H_5$, de 40 mL d'eau et d'une dizaine de gouttes d'acide sulfurique.
- Après refroidissement, verser le mélange dans 100 mL d'une solution saturée de chlorure de sodium.
- À l'aide d'une ampoule à décanter, récupérer la phase organique et la rincer avec une solution d'hydrogénocarbonate de sodium.
- Après décantation, recueillir la phase organique, la sécher sur du sulfate de magnésium anhydre et filtrer le mélange obtenu : un filtrat limpide est ainsi récupéré.
- Réaliser une chromatographie sur couche mince en déposant en *A* une goutte du liquide obtenu, en *B* une goutte d'éthanoate de benzyle et en *C* une goutte d'alcool benzylique $C_6H_5-CH_2-OH$. Le ***document 11*** présente le chromatogramme obtenu avec révélation sous UV.

1. *Qu'indique le chromatogramme obtenu ?*
2. *Comment interpréter ces résultats ?*

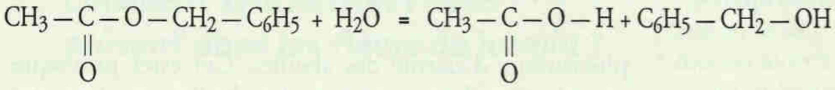


Doc. 11 *Chromatogramme obtenu à l'aide d'un éluant constitué de 2 mL d'éthanoate d'éthyle et 8 mL de cyclohexane.*
Seules les espèces possédant un cycle benzénique sont ici révélées aux UV.

> Exploitation

- La comparaison de la position des deux taches obtenues pour le dépôt effectué en *A* avec celles obtenues pour les dépôts effectués en *B* et en *C* indique que le filtrat obtenu contient, entre autres, de l'*éthanoate de benzyle* et de l'*alcool benzylique*.

- La présence d'alcool benzylique dans le filtrat signifie que lors du chauffage à reflux, l'ester et l'eau ont réagi pour donner de l'alcool benzylique et de l'acide éthanoïque selon l'équation :



$$CH_3-\underset{\underset{O}{\|}}{C}-O-CH_2-C_6H_5 + H_2O = CH_3-\underset{\underset{O}{\|}}{C}-O-H + C_6H_5-CH_2-OH$$

Au cours de cette réaction, l'eau a **hydrolysé** l'ester (du grec *hudor* : eau et *lusis* : coupure) : cette réaction est une **hydrolyse***.

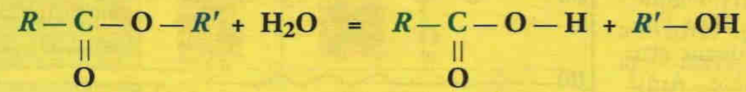
Elle est catalysée[4] par les ions H^+ apportés par l'acide sulfurique H_2SO_4. Cette réaction est l'inverse de la synthèse d'un ester étudiée au *travaux pratiques*, page 281 et au *paragraphe 3*. L'étude de la superposition de ces deux réactions fait l'objet du *chapitre 13*.

[4] Les catalyseurs utilisés pour l'hydrolyse sont les mêmes que ceux utilisés pour l'estérification.

4.2 Généralisation

Les résultats du *paragraphe 4.1* peuvent être généralisés :

L'eau *hydrolyse* tout ester *R*–CO$_2$*R'* pour donner l'acide carboxylique *R*–CO$_2$H et l'alcool *R'*–OH correspondants selon l'équation :



$$R-\underset{\underset{O}{\|}}{C}-O-R' + H_2O = R-\underset{\underset{O}{\|}}{C}-O-H + R'-OH$$

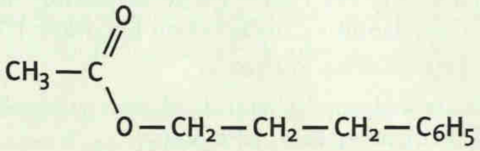
ester + eau = acide + alcool

Les ions H^+ catalysent cette réaction.

Exercice d'entraînement 2

Hydrolyse d'un ester

On réalise l'hydrolyse, en milieu acide et en présence d'un excès d'eau, d'une quantité n_i(ester) = 0,120 mol d'un ester à odeur de muguet, l'éthanoate de 3-phénylpropyle, de formule :



1. Donner la formule et le nom des produits obtenus et écrire l'équation de cette réaction.

2. On recueille, après séparation des produits, une quantité n_{exp} = 0,038 mol d'alcool ; en déduire le rendement de cette hydrolyse.

1. L'acide obtenu est l'**acide éthanoïque : CH_3CO_2H**

La chaîne linéaire provenant de l'alcool possède trois atomes de carbone (*prop*) et porte un groupe phényle sur l'atome de carbone n° 3 ; l'alcool obtenu est donc le **3-phénylpropan-1-ol** :

$$C_6H_5-CH_2-CH_2-CH_2-OH$$

L'équation de cette hydrolyse s'écrit :

$$CH_3CO_2-CH_2-CH_2-CH_2-C_6H_5 + H_2O$$
$$= CH_3CO_2H + C_6H_5-CH_2-CH_2-CH_2-OH$$

2. Le rendement de l'hydrolyse est égal au quotient de la quantité d'alcool (ou d'acide carboxylique) obtenu par la quantité de réactif limitant, soit ici :

$$\rho = \frac{n_{exp}(\text{alcool})}{n_i(\text{ester})}$$

Numériquement : $\rho = \frac{0{,}038}{0{,}120} = 0{,}28$

soit : $\rho = 28\ \%$

Pour s'entraîner : Ex. 18

Exercices du chapitre Chimie 12 : Synthèse et hydrolyse des esters

Applications directes

Identifier les espèces utilisées pour la synthèse des espèces

(§ 1 du cours)

3. Passer du nom d'un alcool à sa formule et inversement

1. Donner les formules semi-développées et topologiques des alcools suivants :

a. propan-2-ol ; **b.** 2-méthylpropan-2-ol ; **c.** 2-méthylpentan-1-ol.

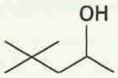
2. Donner le nom et la classe des alcools de formules semi-développées :

a. $(CH_3)_3C-OH$ **b.** $(CH_3)_2CH-CH(CH_3)-OH$

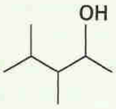
c. $CH_3-CH_2-CHOH-CH_3$

3. Donner le nom et la classe des alcools de formules topologiques :

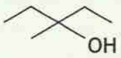
a.



b.



c.



6. Passer du nom d'un acide à sa formule et inversement

1. Donner les formules semi-développées et topologiques des acides suivants :

a. acide propanoïque ;

b. acide 2,2-diméthylpropanoïque ;

c. acide 2-méthylbutanoïque.

2. Donner le nom des acides de formules semi-développées :

a. CH_3-CO_2H **b.** $C_2H_5-CO_2H$ **c.** $CH_3-(CH_2)_3-CO_2H$

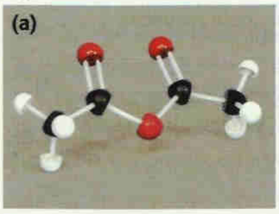
7. Passer du nom d'un anhydride d'acide à sa formule et inversement

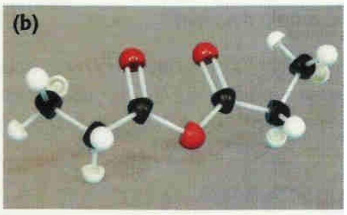
1. Donner les formules semi-développées et topologiques des anhydrides d'acides suivants :

a. anhydride butanoïque ;

b. anhydride 2-méthylpropanoïque.

2. Donner le nom des anhydrides d'acide dont les modèles sont représentés ci-dessous :

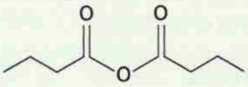

(a)


(b)

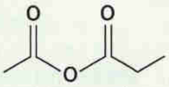
8. Trouver l'acide et l'anhydride d'acide associé et inversement

1. Donner la formule développée et le nom de l'acide ou des acides qui, par élimination d'une molécule d'eau, ont donné les anhydrides d'acide suivants :

a.



b.



2. Donner les formules semi-développées et topologiques des anhydrides obtenus à partir des acides suivants :

a. $C_2H_5-CO_2H$ **b.** $C_6H_5-CO_2H$

Connaître les esters

(§ 2 du cours)

(voir les difficultés du chapitre)

9. Passer du nom d'un ester à sa formule

Donner les formules semi-développées et topologiques des esters suivants :

a. méthanoate d'éthyle ; **b.** éthanoate de propyle ;

c. 2-méthylpropanoate de méthyle.

10. Déterminer le nom d'un ester à partir de sa formule

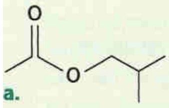
1. Donner le nom des esters de formules semi-développées :

a. $C_2H_5-CO_2-CH_3$ **b.** $H-CO_2-(CH_2)_2CH_3$

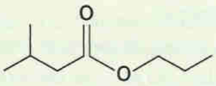
c. $CH_3-CH(CH_3)-CO_2-CH_3$ **d.** $CH_3-CO_2-C_2H_5$

2. Donner le nom des esters de formules topologiques :

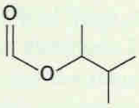
a.



b.

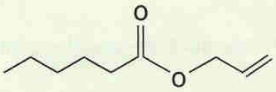


c.

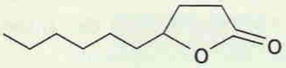


11. Reconnaître des groupes caractéristiques oxygénés

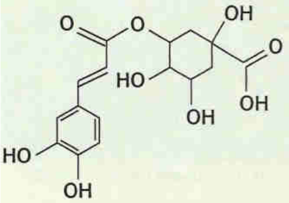
Les molécules suivantes se rencontrent dans certains produits alimentaires ; reconnaître, dans leurs formules, les groupes esters, alcools et phénols :



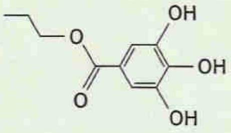
a. arôme d'ananas



b. odeur de pêche



c. tanin du café



d. antioxydant

Synthétiser un ester

(§ 3 du cours)

(pour les exercices 12,13 et 14, voir les difficultés du chapitre)

12. Déterminer l'ester obtenu dans une synthèse

Donner la formule semi-développée et le nom de l'ester obtenu par réaction, en milieu acide de :

a. acide méthanoïque et propan-1-ol ;

b. acide propanoïque et méthanol ;

c. acide benzoïque $C_6H_5-CO_2H$ et méthanol ;

d. acide éthanoïque et butan-2-ol.

13. Déterminer les réactifs d'une réaction d'estérification

Donner la formule semi-développée et le nom de l'acide carboxylique et de l'alcool qui par réaction en milieu acide donnent :

a. le butanoate de méthyle ;

b. le méthanoate de 2-méthylpropyle ;

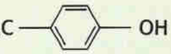
c. le 2-méthylpropanoate de méthyle.

14. Réaliser des synthèses d'esters à l'aide de phénols

1. Donner les formules semi-développées et topologiques des esters obtenus par réaction entre :

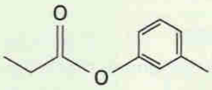
a. l'acide éthanoïque et le phénol C_6H_5-OH

b. l'acide éthanoïque et le 4-méthylphénol

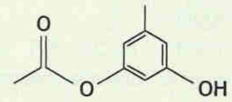


2. Donner la formule semi-développée des acides carboxyliques et des phénols dont dérivent les esters suivants :

a.



b.



16. Déterminer un rendement d'estérification à partir de pesées

On réalise la synthèse d'un ester *E*, à odeur de rhum, en faisant réagir, en présence de quelques gouttes d'acide sulfurique, 9,20 g d'acide méthanoïque *A* avec 11,5 g d'éthanol *B*. Après distillation, on recueille une masse $m_{exp} = 6{,}95$ g de *E*.

1. Écrire les formules semi-développées des espèces *A*, *B* et *E*. En déduire l'équation de la réaction mise en jeu.

2. Déterminer le réactif limitant de cette synthèse.

3. Définir, puis calculer, le rendement de cette synthèse.

Données : masses molaires en $g.mol^{-1}$: *A* : 46 ; *B* : 46 ; *E* : 74.

Hydrolyser un ester

(§ 4 du cours)

17. Déterminer les produits d'une hydrolyse

1. Donner les formules semi-développées et topologiques et les noms des produits obtenus lors de l'hydrolyse en milieu acide des esters suivants :

a. éthanoate de propyle ; **b.** 2-méthylpropanoate de méthyle ;
c. butanoate de 2-méthylpropyle.

2. Donner les formules topologiques et semi-développées et les noms des produits obtenus lors de l'hydrolyse en milieu acide des esters suivants : **a.** $C_2H_5-CO_2-CH_3$ **b.** $H-CO_2-(CH_2)_2CH_3$
c. $CH_3-CH(CH_3)-CO_2-CH_3$.

Utilisation des acquis

20. Une odeur de muguet

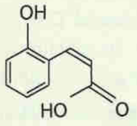
L'éthanoate de 3-phénylpropyle est un ester qui a odeur de muguet ; il s'obtient par réaction d'un acide *A* et d'un alcool *B* qui lui-même sent le réséda. SOS

1. Écrire la formule semi-développée de l'éthanoate de propyle ; en déduire celle de l'éthanoate de 3-phénylpropyle.

2. Identifier l'acide *A* et l'alcool *B*.

21. Une odeur de foin fraîchement coupé*

La formule topologique de l'acide (*Z*)-2-hydroxycinnamique est la suivante :



1. Indiquer les groupes caractéristiques oxygénés qu'il présente.

2. Justifier la présence de la lettre *Z* dans le nom de ce composé. SOS

3. Par estérification *interne*, il donne un ester appelé *coumarine* que l'on peut extraire des trèfles et du foin et qui est responsable de l'odeur agréable du foin fraîchement coupé.

Donner la formule de cet ester.

22. Hydrolyse d'un ester

On hydrolyse une masse $m_i = 22{,}5$ g d'un ester *E*. En fin de réaction, on obtient un mélange d'acide éthanoïque noté *A* et de propan-1-ol, noté *P*.

Après séparation, on obtient une masse $m' = 2{,}70$ g d'acide éthanoïque.

1. Écrire les formules semi-développées de *A* et *P* ; en déduire celle de *E*.

2. Écrire l'équation de cette hydrolyse.

3. Calculer le pourcentage d'ester hydrolysé.

26. Arôme de poires*

On considère deux alcools *A* et *B* ; *A* est le 2-méthylbutan-1-ol et *B* est le 3-méthylbutan-1-ol. On réalise la synthèse de l'éthanoate de 3-méthylbutyle noté *E* en faisant réagir l'acide éthanoïque *C* avec l'un des alcools *A* ou *B* en présence de quelques gouttes d'acide sulfurique concentré. La réaction de 53,0 g de *C* et 33,0 g de l'alcool adéquat permet, après purification, d'obtenir 37,0 mL d'ester de masse volumique $\mu = 0{,}870\ g.cm^{-3}$.

1. Donner les formules semi-développées, puis les formules brutes de *A* et *B*. Que peut-on dire de ces alcools ?

2. Donner la formule semi-développée de *E*.

3. Quel alcool faut-il faire réagir avec *C* pour obtenir *E* ?

4. Quel est le rôle de l'acide sulfurique ?

5. Calculer le rendement de cette synthèse.

Exercices expérimentaux ou documentaires

31. Synthèse du benzoate de propyle*

(voir résoudre un exercice)

Dans un ballon introduire $V_1 = 20{,}0$ mL de propan-1-ol, $m_2 = 10{,}0$ g d'acide benzoïque $C_6H_5-CO_2H$, une pointe de spatule d'acide paratoluènesulfonique (APTS), source d'ions H^+, et quelque grains de pierre ponce. Chauffer ce mélange à reflux pendant 2 heures puis le laisser refroidir à température ambiante.

Ajouter alors environ 30 mL d'éther éthylique et 150 mL d'eau, agiter et transvaser le mélange dans une ampoule à décanter en retenant la pierre ponce. Évacuer la phase aqueuse et le léger précipité blanc qui s'y trouve en suspension.

Laver la phase organique restante à l'aide d'une solution saturée d'hydrogénocarbonate de sodium $Na^+(aq) + HCO_3^-\ (aq)$ jusqu'à ce que le pH de la phase aqueuse soit voisin de 7.

Évacuer cette phase, puis sécher la phase organique avec du sulfate de magnésium anhydre. Filtrer l'ensemble sur un peu de laine de verre. Distiller le filtrat ainsi recueilli : une première fraction passe dès 34 °C puis quelques gouttes passent à 97 °C. Le résidu est alors récupéré et pesé ; on trouve $m = 10{,}7$ g.

1. a. Faire un schéma légendé du montage à reflux utilisé. SOS

b. Quel intérêt présente un tel montage ? À quoi sert la pierre ponce ?

2. Dessiner l'ampoule à décanter en précisant la position des phases. Quelle est la nature du solide blanc en suspension dans la phase aqueuse ? SOS

3. Lors du lavage à l'aide de la solution saturée d'hydrogénocarbonate de sodium il se produit un important dégagement gazeux. Quelle est sa nature ? Écrire l'équation de sa formation.

4. Que signifie *sécher la phase organique* ?

5. Quelle est la nature des deux fractions qui distillent ? Quelle est celle du résidu ?

6. Déterminer le rendement de cette synthèse.

7. Citer deux techniques permettant d'identifier le produit obtenu et de vérifier sa pureté.

8. Quelles précautions doit-on prendre pour réaliser cette manipulation, au vu des pictogrammes ?

Données :

Substance	μ (g . cm^{-3})	$\theta_{éb}$ (°C)	Solubilité dans l'eau	Solubilité dans l'éther	Pictogramme
propan-1-ol	0,80	97	grande	grande	🔥 ✖
acide benzoïque	–	249	faible	bonne	✖
benzoate de propyle	1,02	231	très faible	bonne	✖
APTS	–	–	très bonne	bonne	✖
éther éthylique	0,71	34	faible	–	🔥 ✖

pK_A :
– du couple $C_6H_5-CO_2H/C_6H_5-CO_2^-$: 4,2
– du couple CO_2 (aq), H_2O / HCO_3^- : 6,4

Chimie 13 : Estérification - hydrolyse : un équilibre chimique

Activités préparatoires

A. Une estérification historique

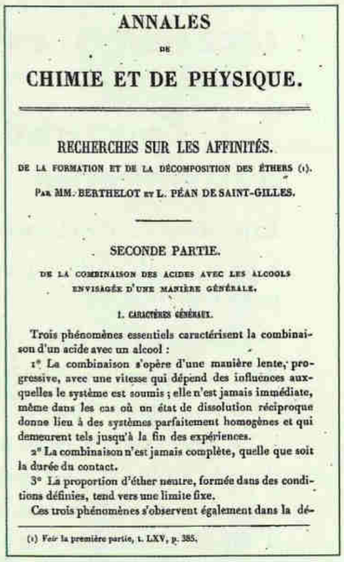
L'étude de l'estérification a été faite dès 1862, par les chimistes français Marcelin Berthelot et Léon Péan de Saint-Gilles [Doc. 1]. Voici un extrait de leur mémoire :

> « Les expériences consistent en général à introduire les substances que l'on fait réagir dans des vases scellés, à les chauffer à une température déterminée pendant un temps plus ou moins long, à analyser les produits, enfin à calculer les résultats de l'analyse (…). Il suffit de déterminer la masse d'un seul [des constituants], (…) pour en déduire celles de tous les autres (…). C'est évidemment l'acide qu'il faut déterminer, car l'acide se prête à des dosages. »

Le tableau ci-dessous donne les résultats obtenus à 20 °C [Doc. 2] pour un mélange équimolaire d'acide acétique et d'éthanol.

Durée t (jours)	15	22	70	128	154	277	368
Pourcentage d'acide initial estérifié	10,0	14,0	37,3	46,8	48,1	53,7	55,0

Doc. 2 *Résultats obtenus par Berthelot et Péan de Saint-Gilles.*



ANNALES

DE

CHIMIE ET DE PHYSIQUE.

RECHERCHES SUR LES AFFINITÉS.

DE LA FORMATION ET DE LA DÉCOMPOSITION DES ÉTHERS (1).

Par MM. BERTHELOT et L. PÉAN DE SAINT-GILLES.

SECONDE PARTIE.

DE LA COMBINAISON DES ACIDES AVEC LES ALCOOLS ENVISAGÉE D'UNE MANIÈRE GÉNÉRALE.

I. CARACTÈRES GÉNÉRAUX.

Trois phénomènes essentiels caractérisent la combinaison d'un acide avec un alcool :

1° La combinaison s'opère d'une manière lente, progressive, avec une vitesse qui dépend des influences auxquelles le système est soumis ; elle n'est jamais immédiate, même dans les cas où un état de dissolution réciproque donne lieu à des systèmes parfaitement homogènes et qui demeurent tels jusqu'à la fin des expériences.

2° La combinaison n'est jamais complète, quelle que soit la durée du contact.

3° La proportion d'éther neutre, formée dans des conditions définies, tend vers une limite fixe.

Ces trois phénomènes s'observent également dans la dé-

(1) Voir la première partie, t. LXV, p. 385.

Doc. 1 *Publication des travaux de Berthelot et Péan de Saint-Gilles.*

1. ***Écrire l'équation de l'estérification réalisée par Berthelot et Péan de Saint-Gilles.***
2. ***Tracer le graphe représentant le pourcentage d'acide initial estérifié en fonction du temps. Quelles caractéristiques de la réaction d'estérification ce graphe met-il en évidence ?***

Voir § 1.1 du cours

B. Une hydrolyse historique

En consultant les *Annales de Chimie et de Physique* de 1862, on trouve les deux textes suivants de Péan de Saint-Gilles et Berthelot :

> « **Un** équivalent[1] de benzoate d'éthyle et **trois** équivalents d'eau ont été chauffés vers 200 °C, pendant sept heures. Au bout de ce temps, la proportion d'éther[2] décomposé s'élevait à 24,1 %. Le même mélange, étant chauffé vers 200 °C, pendant vingt heures, la proportion a été trouvée égale à 54,6 %. Ce dernier terme n'a pas été dépassé (…) »

> « (…) **Un** équivalent de benzoate d'éthyle et **quatre-vingt-trois** équivalents d'eau, étant chauffés vers 200 °C,
> – au bout de deux heures, la proportion d'éther décomposé s'élevait à 18,2 % ;
> – au bout de six heures, elle s'élevait à 47,0 % ;
> – au bout de seize heures à 88,8 %.
> Ce dernier terme n'a pas été dépassé. »

1. ***Écrire l'équation de la réaction d'hydrolyse du benzoate d'éthyle $C_6H_5CO_2C_2H_5$***
2. ***À l'aide d'un diagramme en barres*, représenter le pourcentage d'ester hydrolysé en fonction du temps pour la deuxième expérience. Quelle caractéristique de la réaction d'hydrolyse ce graphe met-il en évidence ?***
3. ***Déterminer, pour chacune des expériences, le taux d'avancement final τ. Quelles caractéristiques de la réaction d'hydrolyse mettent en évidence les valeurs de ces deux taux ?***

Voir § 1.2 et 2.4 du cours

---

[1] Un équivalent désignait à l'époque une quantité de matière (elle serait aujourd'hui exprimée en mol).

[2] En 1862, les esters étaient appelés éthers*.

Quelles sont les caractéristiques des réaction d'estérification et d'hydrolyse ?

Chimie 13 : Estérification - hydrolyse : un équilibre chimique

1. Quelles sont les caractéristiques des réactions d'estérification et d'hydrolyse ?

1.1 Caractéristiques de la réaction d'estérification

Exploitons l'*activité préparatoire A*, page 295.

- La réaction étudiée par Péan de Saint-Gilles et Berthelot **[Doc. 1]** a pour équation :

$$CH_3{-}CO_2H + CH_3{-}CH_2{-}OH \;=\; CH_3{-}CO_2{-}CH_2{-}CH_3 + H_2O$$

Afin de mettre en évidence toutes ses caractéristiques, cette réaction a été étudiée à partir d'un mélange initial qui ne contenait pas de catalyseur.

- Le **document 2** présente le graphe donnant, à 20 °C, le pourcentage d'acide estérifié, c'est-à-dire le pourcentage d'ester formé, en fonction du temps. Ce graphe fait apparaître deux caractéristiques de la réaction d'estérification que nous retrouverons en *travaux pratiques*, page 00 :

– le pourcentage d'ester obtenu croît progressivement : **la réaction d'estérification est une réaction lente ;**

– le pourcentage d'ester obtenu tend vers une valeur inférieure à 100 % : **la réaction d'estérification est une réaction limitée.**

Ces résultats sont généraux :

L'estérification est une réaction lente et limitée.

Pour s'entraîner : Ex. 1

1.2 Caractéristiques de la réaction d'hydrolyse

Exploitons l'*activité préparatoire B*, page 295.

- La réaction étudiée par Péan de Saint-Gilles et Berthelot a pour équation :

$$C_6H_5{-}CO_2{-}CH_2{-}CH_3 + H_2O \;=\; C_6H_5{-}CO_2H + CH_3{-}CH_2{-}OH$$

Comme l'estérification, l'hydrolyse a été étudiée à partir d'un mélange initial qui ne contenait pas de catalyseur.

- Le diagramme en barres du **document 3**, représentant le pourcentage d'ester hydrolysé en fonction du temps, montre que ce pourcentage croît progressivement : **la réaction d'hydrolyse est une réaction lente.**
- Le mélange initial contenant 1,00 mol d'ester et 83,0 mol d'eau, l'avancement maximal vaut : x_{max} = 1,00 mol.

Le texte indiquant que le « terme de 88,8 % n'a pas été dépassé », l'avancement final vaut donc : x_f = 0,888 mol.

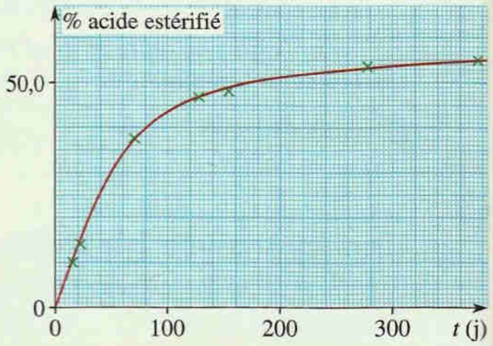
Le taux d'avancement final τ, égal à 0,888, est inférieur à 1 : **la réaction d'hydrolyse est une réaction limitée.**

Ces résultats sont généraux :

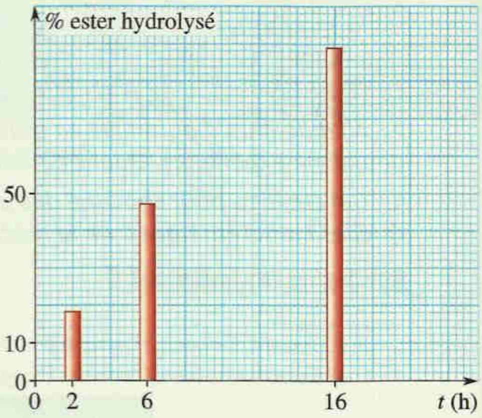
L'hydrolyse d'un ester est une réaction lente et limitée.

Pour s'entraîner : Ex. 3

Doc. 1 *Chimiste français, Marcelin Berthelot (1827–1907), étudia, dans son laboratoire du Collège de France, les réactions d'estérification et fonda la thermochimie*.*



Doc. 2 *Pourcentage d'acide initial estérifié en fonction du temps, lors de l'estérification, à 20 °C, d'un mélange initial équimolaire.*



Doc. 3 *Pourcentage d'ester initial hydrolysé en fonction du temps lors de l'hydrolyse, à 200 °C, d'un mélange initial contenant une mole d'ester pour 83 moles d'eau.*

1.3 Pourquoi l'estérification et l'hydrolyse d'un ester sont-elles limitées ?

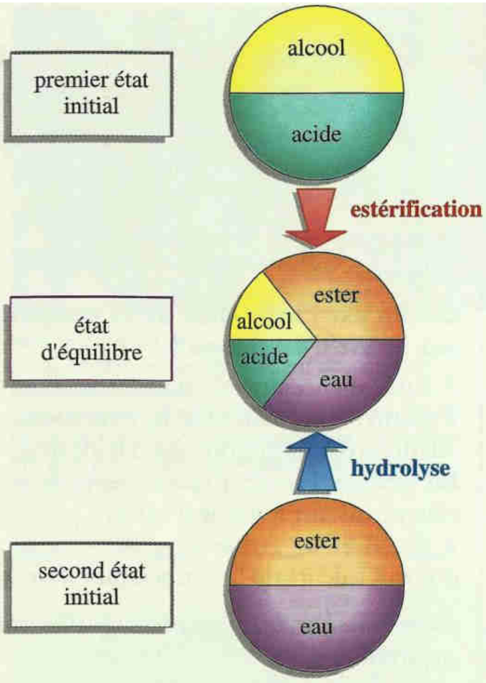
Lorsque la réaction d'**estérification** se déroule, des molécules d'**acide** et des molécules d'**alcool** réagissent pour donner des molécules d'**ester** et d'**eau** selon l'équation : **acide + alcool = ester + eau**

Dès que des molécules d'**eau** et des molécules d'**ester** se forment, elles peuvent réagir pour donner des molécules d'**acide** et d'**alcool** selon la réaction d'**hydrolyse** d'équation : **ester + eau = acide + alcool**

En fait, les réactions d'**estérification** et d'**hydrolyse** se produisent simultanément et, en se limitant l'une l'autre, conduisent à un **état d'équilibre dynamique** que nous allons étudier.

1.4 L'équilibre d'estérification – hydrolyse

En utilisant le même protocole que celui suivi par PÉAN DE SAINT-GILLES et BERTHELOT, on peut établir qu'un mélange équimolaire d'éthanol et d'acide éthanoïque ou un mélange équimolaire d'éthanoate d'éthyle et d'eau évoluent tous les deux vers un même **état d'équilibre** *[Doc. 4]*. Cet état d'équilibre est obtenu grâce à deux réactions, inverses l'une de l'autre, et qui ont lieu simultanément, dès que les quatre constituants sont en présence.



Doc. 4 *Un mélange équimolaire d'acide et d'alcool conduit au même état d'équilibre qu'un mélange équimolaire d'ester et d'eau.*

Avant que l'équilibre ne soit atteint, l'une des réactions l'emporte sur l'autre et provoque alors la diminution de la concentration de ses réactifs. Ainsi, tant que l'estérification l'emporte, les concentrations en acide et en alcool décroissent et donc la vitesse d'estérification décroît. Simultanément, les concentrations en ester et en eau augmentent et, en conséquence, la vitesse d'hydrolyse croît.

La vitesse d'une réaction est d'autant plus élevée que la concentration de ses réactifs est importante.

Lorsque les vitesses de formation et de disparition de l'ester deviennent égales, la composition du système cesse d'évoluer : l'**état d'équilibre** est atteint.

Les réactions d'estérification et d'hydrolyse sont inverses l'une de l'autre et ont lieu simultanément :

$$\underset{\text{acide}}{R\text{–}CO_2H} + \underset{\text{alcool}}{R'\text{–}OH} \underset{\text{hydrolyse}}{\overset{\text{estérification}}{=}} \underset{\text{ester}}{R\text{–}CO_2R'} + \underset{\text{eau}}{H_2O}$$

Elles se limitent l'une l'autre et conduisent à un état d'équilibre chimique. Cet état est atteint lorsque la vitesse d'estérification est exactement égale à la vitesse d'hydrolyse.

Cet équilibre est caractérisé par une constante d'équilibre K^1 :

$$K = \frac{[\text{ester}]_{éq} \cdot [\text{eau}]_{éq}}{[\text{acide}]_{éq} \cdot [\text{alcool}]_{éq}}$$

1. L'eau est ici un produit de la réaction et non le solvant ; sa concentration figure donc dans l'expression de K ou dans celle du quotient de réaction Q_r.

Cette constante peut se réécrire, en multipliant chaque terme du numérateur et du dénominateur par le volume V du système :

$$K = \frac{(V.[\text{ester}]_{éq}).(V.[\text{eau}]_{éq})}{(V.[\text{acide}]_{éq}).(V.[\text{alcool}]_{éq})} \quad \text{soit :} \quad K = \frac{n(\text{ester})_{éq} \,.\, n(\text{eau})_{éq}}{n(\text{acide})_{éq} \,.\, n(\text{alcool})_{éq}}$$

À 25 °C, pour la réaction de l'acide éthanoïque avec l'éthanol, K = 4,0.

> *Pour s'entraîner : Ex. 3*

2. Quels facteurs influencent cet équilibre ?

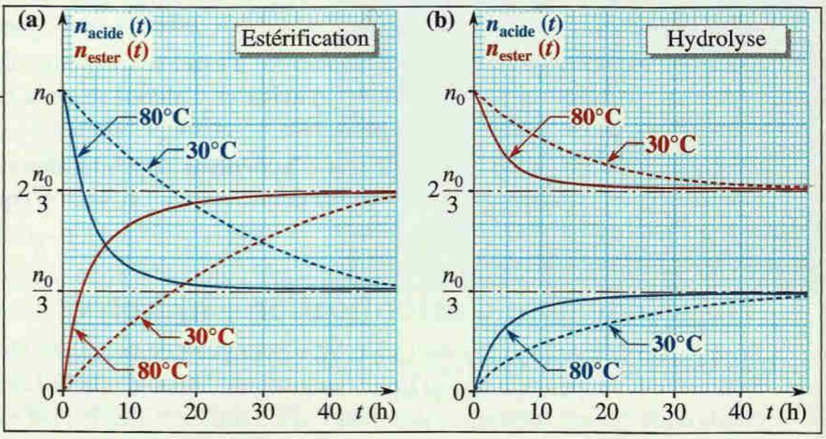
2.1 Influence de la température

Activité 1

Quelle est l'influence de la température sur l'état d'équilibre ?

À l'aide d'enceintes thermostatées, il est possible d'étudier l'influence de la température sur les relations d'estérification ou d'hydrolyse.
En dosant l'acide présent dans le système à chaque instant t, on peut tracer :
$n_{acide}(t)$ et $n_{ester}(t) = n_{acide}(0) - n_{acide}(t)$ pour diverses valeurs de la température **[Doc. 5a et 5b]**.

Faire l'analyse de ces graphes. Quelles conclusions en tire-t-on ?



Doc. 5 *Influence de la température sur l'équilibre d'estérification – hydrolyse, dans le cas où le système initial est constitué d'un mélange équimolaire : (a) d'alcool et d'acide ; (b) d'ester et d'eau.*

› Exploitation

Deux conclusions se dégagent de ces graphes :

- une élévation de température permet d'atteindre plus rapidement l'état d'équilibre ;
- la composition à l'équilibre de systèmes résultant de l'évolution de mélanges initiaux identiques est indépendante de la température. Ce dernier résultat n'est pas général ; il ne s'applique qu'aux équilibres chimiques qui, comme celui d'estérification – hydrolyse, sont athermiques[2].

Une élévation de température permet d'atteindre plus rapidement la limite de l'équilibre d'estérification – hydrolyse mais ne modifie pas cette limite.

[2] Un système, siège d'une réaction *athermique*, ne cède ni n'absorbe d'énergie thermique.

Les constantes d'équilibre des réactions d'estérification et d'hydrolyse d'ester sont indépendantes de la température.

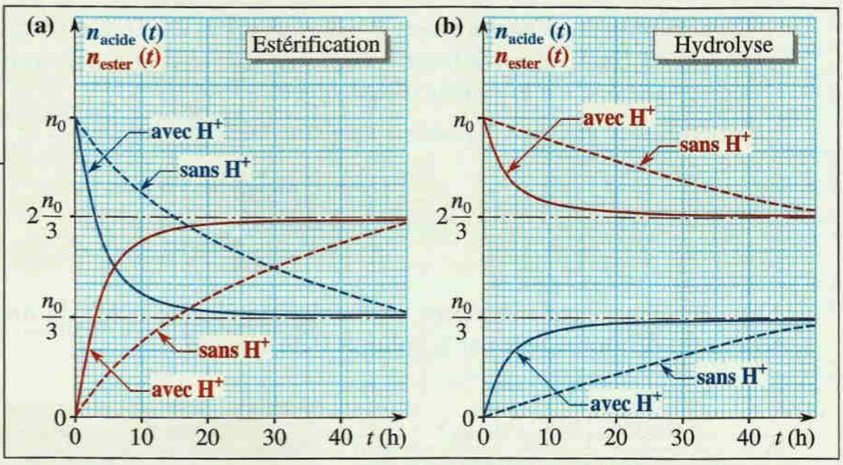
2.2 Influence du catalyseur

Activité 2

Quelle est l'influence d'un catalyseur sur l'état d'équilibre ?

En réalisant les réactions d'estérification et d'hydrolyse en présence ou en l'absence d'ions H^+, il est possible d'étudier le rôle de ceux-ci. Les résultats alors obtenus permettent de tracer les graphes **[Doc. 6a et 6b]**.

1. Quel est le rôle des ions H^+ ?
2. Leur présence modifie-t-elle l'état du système à l'équilibre ?



Doc. 6 *Influence des ions H^+ sur l'équilibre d'estérification – hydrolyse, dans le cas où le système initial est constitué d'un mélange équimolaire : (a) d'alcool et d'acide ; (b) d'ester et d'eau.*

> Exploitation

• En présence d'ions H^+, la valeur absolue des pentes de tous les graphes et donc les vitesses de toutes les réactions sont plus élevées : les ions H^+ catalysent les deux réactions, d'estérification et d'hydrolyse.

• En l'absence ou en présence d'ion H^+, le système évolue vers le même état final : l'utilisation d'un catalyseur ne modifie donc pas l'état d'équilibre final. Cela est dû au fait que les ions H^+ catalysent de la même façon les deux réactions inverses l'une de l'autre que sont l'estérification et l'hydrolyse.

Le seul rôle du catalyseur est de permettre d'atteindre plus rapidement l'état d'équilibre.

Ce résultat est général :

Un catalyseur ne modifie pas un état d'équilibre, car il catalyse de la même façon les deux réactions inverses l'une de l'autre. Il permet d'atteindre plus rapidement cet état.

L'expérience montre que plus la concentration du catalyseur est élevée, plus la réaction est rapide.

Remarque :

Industriellement, les réactions d'estérification et d'hydrolyse d'esters sont généralement catalysées par des ions H^+. Dans la nature, en revanche, ces réactions sont le plus souvent catalysées par des enzymes* [**Doc. 7**].

Doc. 7 *Le venin des guêpes, des abeilles ou de certains serpents contient une enzyme, la phospholypase A_2. Cette enzyme catalyse l'hydrolyse des fonctions esters des glycérophospholipides des membranes des globules rouges, provoquant ainsi leur éclatement.*

2.3 Influence de la nature des réactifs

L'étude de l'estérification, à partir de mélanges équimolaires de divers acides carboxyliques et de divers alcools, montre que :

Le taux d'avancement final d'une estérification dépend très peu de la nature de l'acide carboxylique mis en jeu.
En revanche, il dépend nettement de la classe de l'alcool utilisé.

Ainsi, pour des **mélanges stœchiométriques** d'acide carboxylique et d'alcool, le taux d'avancement final de la synthèse de l'ester[3] est de :

– **67 %** si l'alcool est **primaire** ;
– **60 %** si l'alcool est **secondaire** ;
– **5 %** si l'alcool est **tertiaire.**

Le taux d'avancement final d'un système dépendant de la constante d'équilibre de la réaction considérée, ces valeurs indiquent que les constantes d'équilibre des réactions d'estérification-hydrolyse dépendent de la classe de l'alcool mis en jeu.

2.4 Influence des proportions initiales des réactifs

Dans les études faites jusqu'alors, nous n'avons envisagé que des mélanges initialement stœchiométriques, soit en acide et en alcool, soit en ester et en eau.

Nous avons établi au *chapitre 6* que le taux d'avancement final d'un système dépend de son état initial.
Qu'en est-il pour l'équilibre d'estérification – hydrolyse ? Que se passe-t-il lorsque des mélanges initiaux ne sont pas stœchiométriques ?

• Le taux d'avancement final d'une réaction, noté τ, vaut :

$$\tau = \frac{x_f}{x_{max}}$$

où x_f est l'avancement final et x_{max} l'avancement maximal.

• Le rendement ρ de la synthèse d'une espèce E vaut :

$$\rho = \frac{n_{exp}(E)}{n_{max}(E)}$$

où $n_{exp}(E)$ est la quantité de E expérimentalement obtenue et $n_{max}(E)$ la quantité maximale de E attendue.

[3] D'un point de vue industriel, seule l'estérification présente de l'intérêt ; c'est la raison pour laquelle nous nous intéressons au taux d'avancement final de cette seule réaction.
Cependant, le taux d'avancement final de l'hydrolyse dépend bien sûr de la nature de l'alcool qui apparaît. Lors de l'hydrolyse d'un mélange équimolaire d'ester et d'eau, il est de **33 %**, **40 %** ou **95 %** selon que l'alcool obtenu est respectivement **primaire**, **secondaire** ou **tertiaire.**

Activité 3

Le taux d'avancement final à l'équilibre dépend-il de la composition des mélanges initiaux ?

L'étude de l'état final de systèmes obtenus à partir de divers mélanges d'acide éthanoïque et d'éthanol présentant toujours la même quantité initiale de réactif limitant, ici une mole, permet d'obtenir les résultats du ***document 8***.

Analyser les résultats obtenus. Qu'observe-t-on ?

Numéro d'expérience	Quantités initiales (mol)		n_{ester} à l'équilibre (mol)	Taux d'avancement final
	n_{acide}	n_{alcool}		
1	1	1	0,67	0,67
2	1	2	0,84	0,84
3	2	1	0,84	0,84
4	1	3	0,90	0,90
5	3	1	0,90	0,90

Doc. 8 *Influence des proportions initiales.*

> Exploitation

Nous constatons que :

– quelles que soient les proportions d'acide et d'alcool utilisées, la réaction d'estérification reste limitée ;

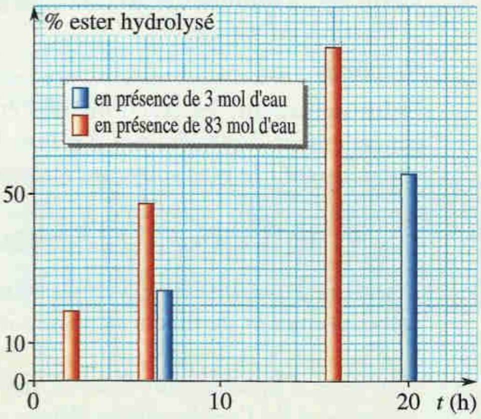
– l'excès de l'un des réactifs augmente le taux d'avancement final de la réaction ;

– pour une réaction donnée, la nature du réactif en excès n'intervient pas sur l'état d'équilibre, seule l'importance de cet excès influe.

Le taux d'avancement final τ, et donc le rendement, de l'estérification sont d'autant plus importants que l'un des réactifs est en fort excès.

Des études analogues, faites à partir de mélanges initiaux non équimolaires d'ester et d'eau, montrent que ***[Doc. 9]*** :

Le taux d'avancement final τ, et donc le rendement, de l'hydrolyse d'un ester, sont d'autant plus importants que l'un des réactifs, généralement l'eau, est en fort excès.



Doc. 9 *Pourcentages d'ester initial hydrolysé en fonction du temps lors de l'hydrolyse d'un mélange initial contenant :*
a) 1 mol d'ester et 3 mol d'eau ;
b) 1 mol d'ester et 83 mol d'eau.
Diagrammes tracés à partir des résultats obtenus par Péan de Saint-Gilles *et* Berthelot *(voir l'activité préparatoire B, p. 295).*

Ces résultats se retrouvent facilement en utilisant le **critère d'évolution spontanée** établi au *chapitre 9* **[Doc. 10]**.

Soit un état d'équilibre obtenu à partir, par exemple, d'un mélange stœchiométrique d'acide et d'alcool ; à l'équilibre, on peut écrire (voir *paragraphe 1.4*) :

$$Q_{r,éq} = K = \frac{n_{éq}(\text{ester}) \cdot n_{éq}(\text{eau})}{n_{éq}(\text{acide}) \cdot n_{éq}(\text{alcool})}$$

Si, dans cet état d'équilibre, on ajoute de l'alcool au système, n(alcool) croît ; le quotient de réaction Q_r diminue et devient inférieur à K.

Le système évolue alors dans le **sens direct de l'estérification**, en produisant de l'ester et de l'eau, tout en consommant de l'acide et de l'alcool jusqu'à ce qu'à ce que le quotient de réaction soit à nouveau égal à K : un excès d'alcool permet d'augmenter le rendement de la réaction d'estérification.

Un raisonnement analogue permet de justifier les variations du taux d'avancement final lors d'un ajout, ou lors d'un excès initial, de l'un des constituants du système.

Soit l'équation :

acide + **alcool** = **ester** + **eau**

Si $Q_r < K$, le système évolue dans le sens direct, **sens de l'estérification.**

Si $Q_r > K$, le système évolue dans le sens inverse, **sens de l'hydrolyse de l'ester.**

Doc. 10 *Critère d'évolution spontanée appliqué à l'équilibre d'estérification – hydrolyse.*

> ***Pour s'entraîner : Ex. 7***

3. Comment améliorer le rendement d'une estérification ?

Comme nous venons de l'indiquer, le rendement de la synthèse d'un ester peut être amélioré par l'utilisation d'un excès de réactif :

L'utilisation d'un excès d'acide ou d'alcool augmente le taux d'avancement final de l'estérification et permet d'en améliorer le rendement.

D'autres méthodes peuvent être mises en œuvre : elles peuvent être prévues à l'aide du **critère d'évolution spontanée.**

En effet, si l'on diminue la quantité d'eau ou d'ester présent dans le système à l'équilibre, le quotient de réaction Q_r devient inférieur à la constante K et le système évolue, à nouveau, dans le sens direct de l'estérification.

Le rendement de l'estérification est limité par l'existence de la réaction inverse d'hydrolyse. Cette réaction inverse ne se produit pas si l'on évite le contact entre l'ester et l'eau formés. Pour cela, il suffit d'extraire du milieu réactionnel, soit l'eau, soit l'ester, dès leur formation.

> Extraction de l'ester

Si la température d'ébullition de l'ester est nettement inférieure à celles des autres constituants du système, il est possible de l'extraire du mélange réactionnel, au fur et à mesure de sa formation, par distillation fractionnée **[Doc. 11]**.

> Élimination de l'eau

L'eau peut être éliminée, au fur et à mesure de sa formation, soit en introduisant dans le mélange réactionnel une substance très avide d'eau mais sans réaction avec les autres constituants, par exemple un desséchant*, soit en utilisant des dispositifs spéciaux, tels qu'un appareil de Dean et Stark **[Doc. 12]**. Dans cet appareil, un solvant, par exemple du cyclohexane, ajouté dans le ballon (*a*) aux réactifs de l'estérification, favorise l'entraînement de la vapeur d'eau. La recondensation des vapeurs dans le réfrigérant (*b*) permet de piéger l'eau, plus dense que le cyclohexane et non miscible à lui, dans le tube d'évacuation latéral (*c*). L'eau est éliminée du ballon, empêchant ainsi l'hydrolyse de l'ester.

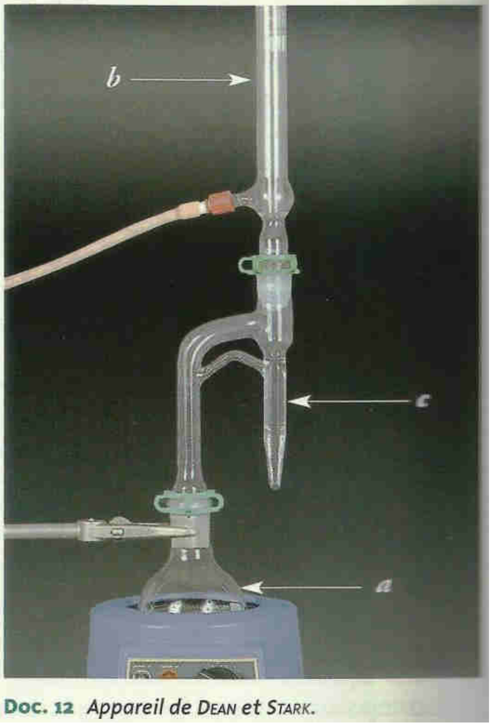
L'élimination de l'eau ou de l'ester lors de leur formation déplace l'équilibre dans le sens direct de l'estérification et permet d'en améliorer le rendement.

Suivant la nature des réactifs mis en jeu, leur température d'ébullition, leur coût,… le chimiste peut, pour contrôler l'état final d'un système lors d'une synthèse, soit introduire l'un des réactifs en excès (généralement le moins coûteux), soit extraire ou éliminer l'un des produits.

Un choix judicieux des conditions expérimentales (température, pression, catalyseur,…) permet d'obtenir un avancement final élevé et cela dans un temps le plus court possible.

> Pour s'entraîner : Ex. 9

Doc. 11 *En distillant le méthanoate d'éthyle ($\theta_{éb}$ = 54 °C) au fur et à mesure de sa formation par réaction de l'acide méthanoïque ($\theta_{éb}$ = 101 °C) avec l'éthanol ($\theta_{éb}$ = 78 °C), on améliore le rendement de la synthèse de cet ester à odeur de rhum.*



Doc. 12 *Appareil de Dean et Stark.*

Exercices du chapitre Chimie13 : Estérification-hydrolyse : un équilibre chimique

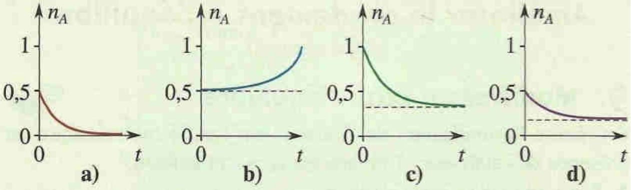
Applications directes

Connaître les caractéristiques des réactions d'estérification et d'hydrolyse

(§ 1 du cours)

1. Identifier des graphes *n*(acide) = *f*(*t*)

On réalise une estérification en faisant réagir 0,50 mol d'alcool et 0,50 mol d'acide carboxylique. L'analyse de la composition du mélange au cours du temps permet de tracer $n(\text{acide}) = n(A) = f(t)$. Parmi les courbes proposées ci-dessous, laquelle peut correspondre à l'expérience réalisée ? Justifier votre réponse.



3. Exploiter un graphe $n_{\text{ester}} = f(t)$

On réalise un mélange équimolaire de méthanoate d'éthyle et d'eau et on le répartit entre diverses ampoules identiques scellées que l'on porte à 150 °C.

L'analyse de ces mélanges réactionnels au cours du temps permet de tracer le graphe $n_{\text{ester}} = f(t)$ ci-après.

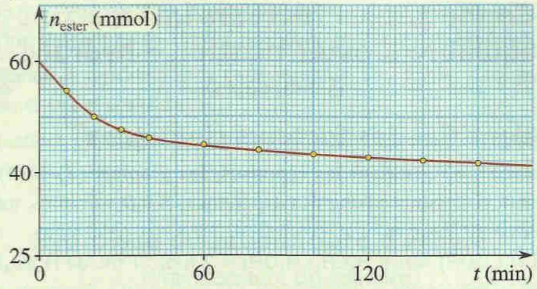
1. Écrire l'équation de la réaction.

2. Tracer le graphe $n_{\text{acide}} = g(t)$.

3. Quelles caractéristiques de la réaction d'hydrolyse d'un ester mettent en évidence ces deux graphes ?

4. Déterminer le taux d'avancement du système pour $t = 1{,}00$ h, puis le taux d'avancement final.

Pourquoi n'est-il pas égal à 100 % ?



4. Connaître la réaction d'estérification

Pour chaque question, choisir la ou les bonne(s) réponse(s).

1. La réaction d'estérification est une réaction :

a. instantanée ;

b. spontanée ;

c. limitée ;

d. qui conduit à un état d'équilibre.

2. Lorsque l'équilibre est atteint :

a. plus aucune réaction chimique ne se déroule dans le milieu réactionnel ;

b. les vitesses d'estérification et d'hydrolyse sont égales ;

c. les vitesses d'estérification et d'hydrolyse sont nulles.

5. Calculer un rendement

Pour chaque question, choisir la ou les bonne(s) réponse(s).

1. On réalise l'estérification de $n_i(\text{acide}) = 200$ mmol et de $n_i(\text{alcool}) = 100$ mmol, en présence d'ions H^+. À l'équilibre on obtient $n_f(\text{ester}) = 84$ mmol. Le rendement ρ de cette synthèse vaut :

a. $\rho = n_f(\text{ester})/n_i(\text{acide})$; **b.** $\rho = n_f(\text{ester})/n_i(\text{alcool})$;

c. ρ = 16 % ; **d.** ρ = 84 %.

2. On réalise l'hydrolyse d'une quantité $n_i(\text{ester}) = 100$ mmol et d'une quantité $n_i(\text{eau}) = 1{,}00$ mol en présence d'ions H^+; à l'équilibre on obtient $n_f(\text{ester}) = 25$ mmol. Le rendement ρ de cette hydrolyse vaut :

a. $\rho = n_f(\text{ester})/n_i(\text{ester})$; **b.** $\rho = n_f(\text{acide})/n_i(\text{ester})$;

c. $\rho = n_f(\text{alcool})/n_i(\text{ester})$; **d.** ρ > 33 %.

6. Déterminer et utiliser une constante d'équilibre

(voir les difficultés du chapitre)

On étudie la synthèse d'un ester *E* en faisant réagir $n_1(0)$ mol d'acide éthanoïque et $n_2(0)$ mol de propan-1-ol ; dans son état d'équilibre le système de volume *V*, contient $n_{1\text{éq}} = 0{,}18$ mol d'acide éthanoïque et $n_{2\text{éq}} = 0{,}11$ mol de propan-1-ol, $n_{3\text{éq}} = 0{,}28$ mol d'ester et $n_{4\text{éq}} = 0{,}28$ mol d'eau.

1. Écrire l'équation de la réaction et nommer l'ester *E*.

2. Écrire l'expression du quotient de réaction Q_r des quantités de matière des espèces.

3. Déterminer la constante d'équilibre de cette réaction.

4. En utilisant éventuellement un tableau d'avancement déterminer les valeurs de $n_1(0)$ et de $n_2(0)$.

5. Définir, puis calculer le rendement de cette synthèse.

Connaître les facteurs influençant l'équilibre d'estérification – hydrolyse

(§ 2 du cours)

7. Identifier des facteurs cinétiques

1. Associer, en justifiant les réponses, les graphes (1) à (4) du document ci-dessous à l'une des expériences *A* à *D* suivantes, toutes réalisées à 70 °C.

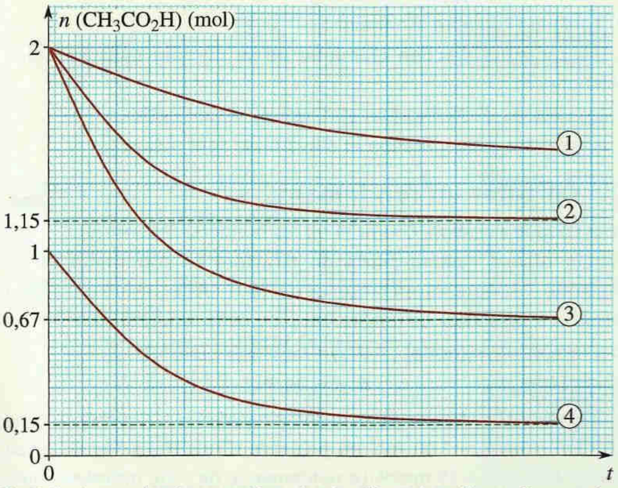
A. $n_0(CH_3COOH) = n_0(CH_3CH_2CH_2OH) = 2$ mol ; 1 mL de H_2SO_4.

B. $n_0(CH_3COOH) = 2$ mol ; $n_0(CH_3CH_2CH_2OH) = 1$ mol ; 1 mL de H_2SO_4.

C. $n_0(CH_3COOH) = 1$ mol ; $n_0(CH_3CH_2CH_2OH) = 2$ mol ; 1 mL de H_2SO_4.

D. $n_0(CH_3COOH) = n_0(CH_3CHOHCH_3) = 2$ mol ; pas de H_2SO_4.

On rappelle qu'à partir de mélanges stœchiométriques de réactifs, le rendement d'une estérification est de 67 % avec un alcool primaire, de 60 % avec un alcool secondaire et de 5 % avec un alcool tertiaire.



2. Rajouter sur le document, en les justifiant, les allures des graphes correspondant aux expériences suivantes :

E. $n_0(CH_3COOH) = n_0(CH_3CH_2CH_2OH) = 2$ mol ; 1 mL de H_2SO_4 ; 100 °C.

F. $n_0(CH_3COOH) = n_0(CH_3CHOHCH_3) = 2$ mol ; 1 mL de H_2SO_4 ; 70 °C.

G. $n_0(CH_3CH_2COOH) = n_0(CH_3CH_2CH_2OH) = 2$ mol ; 1 mL de H_2SO_4 ; 70 °C.

H. $n_0(CH_3COOH) = n_0((CH_3)_3CHOH) = 2$ mol ; 1 mL de H_2SO_4 ; 70 °C.

8. Connaître l'effet de certains facteurs cinétiques

On étudie l'équilibre d'estérification – hydrolyse d'un mélange constitué d'acide éthanoïque et d'éthanol en faisant varier les conditions expérimentales.

1. Rappeler l'influence d'une élévation de température sur :

a. le taux d'avancement final ;

b. la durée nécessaire pour atteindre cet équilibre.

2. Mêmes questions pour l'influence d'un catalyseur.

3. Quelle est la valeur du rendement à l'équilibre lorsque le mélange initial est stœchiométrique ?

4. Sachant que lorsque $n_0(\text{alcool}) = 2n_0(\text{acide})$, le rendement est de 84 %, tracer l'*allure* des graphes donnant :

$$n(\text{ester}) = f(t) \text{ et } n(\text{acide}) = g(t)$$

dans les expériences *A* à *E* :

Expérience	n_0(acide)	n_0(alcool)	t(°C)	catalyseur
A	1,00	1,00	30	non
B	1,00	1,00	30	oui
C	1,00	1,00	50	oui
D	1,00	2,00	60	oui
E	2,00	2,00	80	oui

Améliorer le rendement à l'équilibre

(§ 3 du cours)

9. Modifier un état d'équilibre

On réalise l'estérification de l'éthanol par l'acide méthanoïque en présence de catalyseur ; l'éthanol est le réactif limitant.

1. Écrire l'équation de la réaction.

2. Parmi les procédés suivants, quels sont ceux qui permettent d'améliorer le rendement à l'équilibre :

a. augmenter la quantité de catalyseur ?

b. éliminer l'eau formée ?

c. élever la température ?

d. introduire l'acide méthanoïque en excès ?

e. mettre initialement du méthanoate d'éthyle dans le mélange ?

10. Déplacer l'équilibre d'estérification – hydrolyse

1. Expliquer pourquoi la distillation de l'ester au fur et à mesure de sa formation permet, lorsque cette opération est possible, d'améliorer le rendement de sa synthèse.

2. On synthétise les esters *A*, *B*, *C* et *D* mettant en jeu les réactifs suivants (les températures d'ébullition des esters et des réactifs étant indiquées entre parenthèses) :

A (31 °C) : méthanol (65 °C) et acide méthanoïque (101 °C) ;
B (213 °C) : éthanol (78 °C) et acide benzoïque $C_6H_5-CO_2H$ (249 °C)
C (127 °C) : butan-1-ol (118 °C) et acide éthanoïque (118 °C) ;
D (54 °C) : éthanol (78 °C) et acide méthanoïque (101 °C).

a. Écrire la formule des esters synthétisés et donner leur nom.

b. Quelle est la température d'ébullition de l'eau à la pression atmosphérique ?

c. Indiquer les esters qui pourront, a priori, être distillés lors de leur synthèse afin d'améliorer le rendement de celle-ci.

3. L'éthanoate d'éthyle bout à 77 °C. Après avoir recherché les réactifs nécessaires à sa synthèse et leurs températures d'ébullition, indiquer s'il apparaît réaliste de distiller le mélange réactionnel au fur et à mesure de l'estérification pour améliorer le rendement de la synthèse.

Exercices expérimentaux ou documentaires

19. Synthèse d'un additif alimentaire à odeur de rhum

(voir exploiter un énoncé)

Le rhum est une boisson alcoolisée, fabriquée à partir de la canne à sucre. Chaque rhum a ses particularités gustatives dues à divers facteurs : variétés de cannes, lieux de cultures...

Seules certaines boissons alcoolisées, directement issues de la canne ont droit à l'appellation « rhum ».

L'industrie alimentaire met sur le marché de nombreux produits à odeur de rhum mais, pour des raisons économiques, beaucoup ne contiennent pas de « rhum ». Ces produits tiennent leur odeur d'une molécule (notée *Y*) que l'on peut obtenir par synthèse.

Formule développée de l'ester *Y* : $H-CO_2-CH_2-CH_3$

Données :

Espèces	Masse molaire ($g.mol^{-1}$)	Température d'ébullition (°C)
A	46,0	101
B	46,0	78
Y	74	55
W	18	100

1. Transformation 1 d'un mélange d'acide carboxylique (*A*) et d'alcool primaire (*B*)

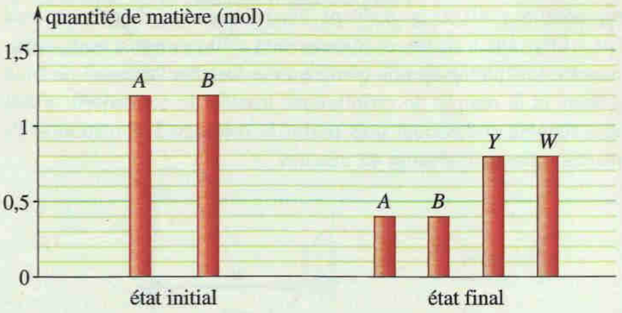
a. Donner, en formules semi-développées, l'équation de la réaction de synthèse de *Y*. De façon simplifiée, elle sera notée : $A + B = Y + W$.

b. Nommer *Y*.

Dans un ballon de 250 mL contenant 1,20 mol de *B*, 4 gouttes de solution d'acide sulfurique concentré (H_2SO_4) et quelques grains de pierre ponce, on ajoute 1,20 mol de *A* (système S_1).

On chauffe à reflux jusqu'à l'obtention de tout l'ester possible.

c. Le graphe ci-après représente les quantités de matière des réactifs et des produits dans l'état initial et dans l'état final.



L'état final est-il un équilibre chimique ? Justifier.

d. Calculer la constante de réaction *K* associée à cet équilibre.

e. Recopier et compléter le tableau d'avancement en faisant apparaître x et x_f.

Équation de la réaction		A +	B =	Y +	W
État du système	Avancement x (mol)	n_A(mol)	n_B(mol)	n_Y(mol)	n_W(mol)
initial	0	1,20	1,20		
intermédiaire	x				
final	x_f				

f. Exprimer le quotient de réaction Q_r dans l'état intermédiaire où l'avancement est x.

g. Calculer l'avancement final x_f. Montrer que ce résultat est compatible avec les valeurs du graphe.

h. Calculer le rendement η_1 de la transformation 1 (exprimé en pourcentage).

2. Transformation 2

On considère un nouveau système S_2, que l'on chauffe à reflux. S_2 ne diffère de S_1 que par une donnée : on introduit 2,4 mol de *A* à la place de 1,2 mol. Quand l'équilibre est atteint, un dosage montre qu'il reste 1,4 mol de *A*.

a. Calculer le nouveau rendement η_2.

b. Comparer η_1 et η_2 et justifier.

3. Transformation 3

Le ballon contenant S_1 est maintenant équipé d'une colonne à distiller et d'un réfrigérant, permettant la récupération d'un distillat. En tête de colonne, un thermomètre permet de suivre la température.

Celle-ci monte jusqu'à 55 °C environ et se stabilise pendant un certain temps. Lorsque la température monte à nouveau, on arrête le chauffage. On pèse alors le distillat recueilli : $m = 85{,}8$ g.

a. Donner, en justifiant, la nature du distillat obtenu.

b. Calculer le rendement η_3.

c. Comparer η_1 et η_3 et justifier.

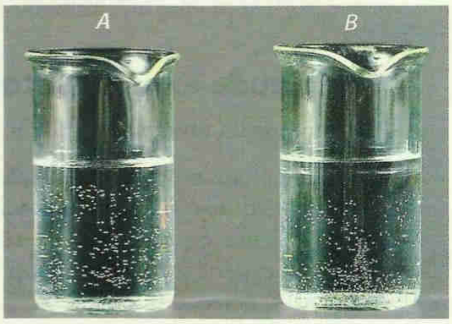
D'après bac, Polynésie, juin 2003

Chimie 14 : Contrôle de l'évolution d'un système

Activités préparatoires

A. Synthétiser un ester rapidement, mais sans catalyseur

- Dans deux tubes à essai *A* et *B*, introduire 5 mL d'éthanol, ajouter, au tube *A*, 2 mL d'acide éthanoïque (ou acétique) et au tube *B*, 2 mL d'anhydride éthanoïque (ou acétique).
- Adapter, à chaque tube, un condenseur à air. Agiter, puis placer ces tubes à essai dans un bain-marie bouillant.
- Au bout d'une dizaine de minutes, verser le contenu de chacun des tubes à essai dans un bécher contenant une solution saturée de chlorure de sodium et observer [**Doc. 1**].
- Reconnaître l'odeur d'éventuels produits surnageants.



Doc. 1 *Seul le contenu du bécher B présente deux phases ; la phase supérieure a l'odeur de l'éthanoate d'éthyle (voir l'activité préparatoire A du chapitre 12, page 273).*

1. Pourquoi ne peut-on mettre en évidence la formation d'ester à partir du mélange A ?

2. Rechercher les formules de l'anhydride éthanoïque et de l'éthanoate d'éthyle. En déduire l'équation de la réaction qui se déroule dans le mélange B, sachant qu'il se forme également de l'acide éthanoïque.

3. Comparer les réactivités de l'anhydride éthanoïque et de l'acide éthanoïque.

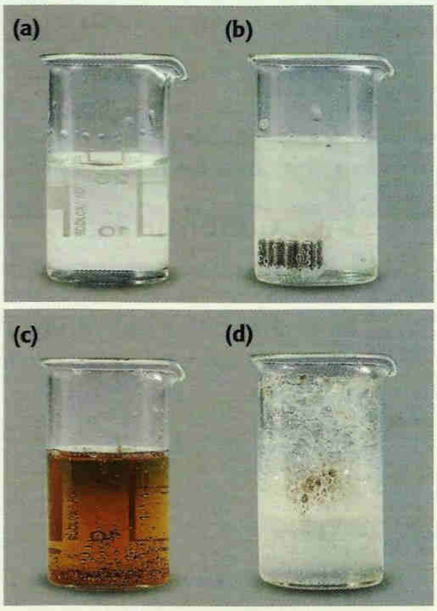
> *Voir § 1 du cours, p. 318*

B. Catalyses

Dans quatre béchers *A*, *B*, *C* et *D*, verser 20 mL d'eau oxygénée ou solution aqueuse de peroxyde d'hydrogène H_2O_2, à 30 volumes.

- *A* sert de témoin ;
- dans *B*, introduire un petit cylindre de platine utilisé pour la désinfection et le nettoyage des lentilles cornéennes ;
- dans *C*, ajouter quelques gouttes d'une solution concentrée de chlorure de fer (III) ;
- dans *D*, introduire un petit morceau de foie, source de catalase.

Observer [**Doc. 2**].



Doc. 2 *Eau oxygénée : (a) seule ; (b) en présence de platine ; (c) en présence d'ions Fe^{3+} ; (d) en présence de foie, source de catalase.*

1. L'eau oxygénée peut se décomposer spontanément en dioxygène et eau.
Écrire l'équation de la réaction.

2. Pourquoi n'observe-t-on pas de dégagement dans le bécher A ?

3. Quel est le rôle du platine, des ions fer (III) et de la catalase ?

> *Voir § 4 du cours, p. 322*

Comment améliorer le rendement et la vitesse d'une transformation chimique ?

Chimie 14 : Contrôle de l'évolution d'un système

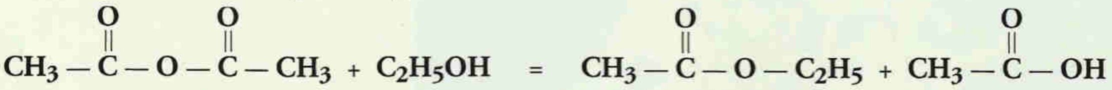
1. Peut-on réaliser la synthèse totale et rapide d'un ester ?

1.1 Étude expérimentale

Interprétons les observations faites à l'*activité préparatoire A*, page 317.

- Aucune phase ne surnage dans le bécher contenant le mélange *A*, initialement constitué d'**éthanol et d'acide éthanoïque**. On a vu au *chapitre 13* qu'en l'absence de catalyseur, la réaction d'estérification est très lente : la durée de l'expérience a été ici trop brève pour qu'un ester ait pu se former en quantité détectable.
- Dans le bécher contenant le mélange initialement constitué d'**éthanol et d'anhydride éthanoïque**, une phase odorante surnage : cette phase organique est principalement constituée d'éthanoate d'éthyle.

À température modérée (50-60 °C), l'anhydride éthanoïque [*Doc. 1*] réagit avec l'éthanol pour donner de l'éthanoate d'éthyle et de l'acide éthanoïque, selon **la réaction assez rapide d'équation** :



$$CH_3-\overset{O}{\overset{\|}{C}}-O-\overset{O}{\overset{\|}{C}}-CH_3 + C_2H_5OH = CH_3-\overset{O}{\overset{\|}{C}}-O-C_2H_5 + CH_3-\overset{O}{\overset{\|}{C}}-OH$$

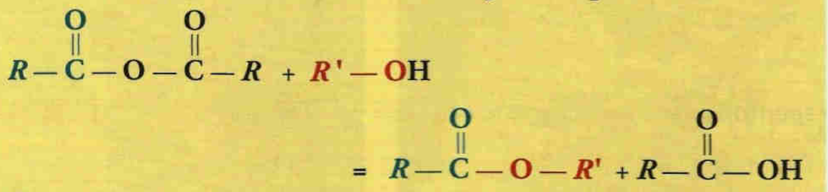
anhydride éthanoïque — éthanol — éthanoate d'éthyle — acide éthanoïque

L'absence d'eau dans le tube *B* rend impossible la réaction inverse d'hydrolyse de l'ester ; c'est la raison pour laquelle **l'avancement final est égal à l'avancement maximal : la réaction de l'anhydride éthanoïque avec l'éthanol est une réaction totale.**

1.2 Généralisation

Les résultats obtenus ci-dessus sont généraux :

La réaction d'un anhydride d'acide avec un alcool (ou un phénol) donne un ester selon la *réaction assez rapide* d'équation :



$$R-\overset{O}{\overset{\|}{C}}-O-\overset{O}{\overset{\|}{C}}-R + R'-OH = R-\overset{O}{\overset{\|}{C}}-O-R' + R-\overset{O}{\overset{\|}{C}}-OH$$

Cette *réaction* est *totale* : son avancement final est égal à l'avancement maximal.

Alors que la réaction de synthèse d'un ester est lente et limitée lorsqu'elle est réalisée avec un acide, elle devient plus rapide et totale lorsque l'acide carboxylique est remplacé par son anhydride :

Un anhydride d'acide est nettement plus réactif que l'acide carboxylique correspondant.

La synthèse industrielle de l'aspirine, effectuée pour la première fois en 1897, met en œuvre la réaction d'estérification entre un anhydride d'acide et un phénol [*Doc. 2*].

Anhydride acétique
Acetic anhydride - Essigsäureanhydrid

INFLAMMABLE. PROVOQUE DES BRÛLURES.
En cas de contact avec les yeux, laver immédiatement
l'eau et consulter un spécialiste.

FLAMMABLE. CAUSES BURNS.
In case of contact with eyes, rinse immediately
medical advice.

ENTZÜNDLICH. VERURSACHT VERÄTZUNGEN.
Bei Berührung mit den Augen gründlich mit Wasser

ONTVLAMBAAR. VEROORZAAKT BRANDWONDEN.
Bij aanraking met de ogen onmiddellijk met overvloedig
deskundig medisch advies inwinnen.

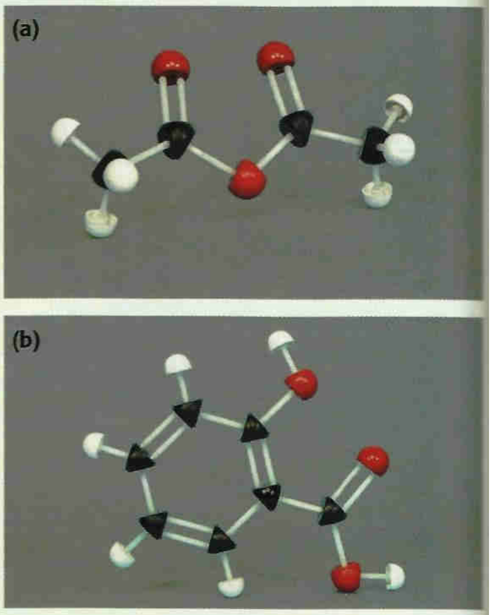
INFIAMMABILE. PROVOCA USTIONI.
In caso di contatto con gli occhi, lavare immediatamente
acqua e consultare un medico.

INFLAMABLE. PROVOCA QUEMADURAS.
In caso de contacto con los ojos, lavar inmediatamente
agua y acudir al médico.

Doc. 1 *L'anhydride éthanoïque (ou acétique) est un liquide inflammable et corrosif.*
Il réagit vivement avec l'eau selon la réaction d'équation :

$$(CH_3CO)_2O + H_2O = 2\ CH_3CO_2H$$

Les anhydrides d'acides se rencontrent très rarement dans la nature, car ils réagissent vivement avec l'eau.



Doc. 2 *Modèle moléculaire de l'anhydride éthanoïque (a) et de l'acide salicylique (b). C'est par son groupe hydroxyle que l'acide salicylique réagit lors de la réaction d'estérification conduisant à l'acide acétylsalicylique, c'est-à-dire l'aspirine.*

Exercice d'entraînement 1

Choix des réactifs

On souhaite réaliser avec le meilleur rendement possible et rapidement la synthèse du propanoate de méthyle. Quels réactifs doit-on utiliser ? Écrire l'équation de la réaction mise en jeu.

Le propanoate de méthyle a pour formule :

> Pour s'entraîner : Ex. 1 et 2

2. Peut-on réaliser l'hydrolyse totale et rapide d'un ester ?

2.1 Étude expérimentale

Activité 1

Que donne la réaction d'un ester avec la soude ?

- Dans un ballon muni d'un condenseur à eau, chauffer à reflux et sous agitation, un mélange constitué de 25 mL de solution d'hydroxyde de sodium à 4 mol.L^{-1} et de 5 mL de benzoate d'éthyle $C_6H_5-CO_2-C_2H_5$.
- Cesser le chauffage lorsque la phase organique qui surnage disparaît.
- Laisser refroidir la solution, d'abord à l'air libre, puis dans un bain d'eau froide. La verser dans un erlenmeyer placé dans un bain eau-glace puis ajouter, tout en agitant, de petites quantités d'une solution d'acide chlorhydrique à 4 mol.L^{-1} : un solide blanc apparaît **[Doc. 3]**.
- Filtrer ce solide et le rincer. Le solide blanc alors isolé peut être identifié comme étant de l'acide benzoïque $C_6H_5-CO_2H$.

Doc. 3 *L'acide benzoïque qui précipite est un solide blanc. Une fois isolé et séché, il peut être identifié par son point de fusion ou à l'aide d'une chromatographie sur couche mince.*

1. Initialement le mélange présente deux phases ; à la fin il n'en présente qu'une seule. Que traduit cette évolution ?

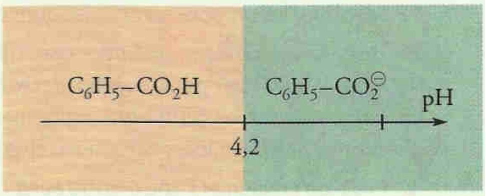
2. Quelle espèce donne ici de l'acide benzoïque en réagissant avec des ions H_3O^+ ? Écrire l'équation de la réaction mise en jeu.

3. Proposer une équation traduisant la réaction qui s'effectue lors du chauffage à reflux, sachant qu'il se forme également de l'éthanol.

> Exploitation

- Lors du chauffage, le volume de la phase supérieure constituée par l'ester diminue progressivement : il se produit donc une réaction relativement rapide qui consomme l'ester.
- Lors de l'ajout de la solution d'acide chlorhydrique, $H_3O^+(aq) + Cl^-(aq)$, le pH du mélange réactionnel diminue et de l'acide benzoïque $C_6H_5CO_2H$ se forme. Peu soluble en milieu acide, il précipite. Sa formation résulte de la réaction entre l'acide H_3O^+ et l'**ion benzoate**, $C_6H_5CO_2^-$, base conjuguée de l'acide benzoïque **[Doc. 4]**, selon la réaction d'équation :

$$C_6H_5-CO_2^-\,(aq) + H_3O^+\,(aq) = C_6H_5-CO_2H\,(s) + H_2O\,(\ell)$$



Doc. 4 *Initialement voisin de 13, le pH de la solution diminue par ajout d'ions H_3O^+. Lorsqu'il devient inférieur à 4,2, l'acide benzoïque prédomine.*

- Les ions benzoate, présents dans le ballon ne peuvent provenir que du benzoate d'éthyle ; ils ont été formés par action de l'ion hydroxyde sur le benzoate d'éthyle selon une **réaction assez rapide** d'équation :

$$\underset{\text{benzoate d'éthyle}}{C_6H_5-CO_2-C_2H_5} + \underset{\text{ion hydroxyde}}{HO^-} = \underset{\text{ion benzoate}}{C_6H_5-CO_2^-} + \underset{\text{éthanol}}{C_2H_5-OH}$$

Au cours de cette transformation, appelée **saponification**, l'ester subit une hydrolyse basique et disparaît complètement.

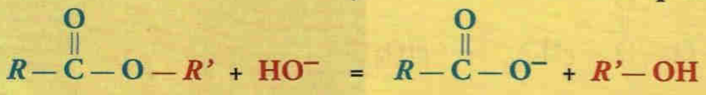
La réaction de saponification du benzoate d'éthyle est une réaction totale, car elle n'est pas limitée par une réaction qui se produirait en sens inverse.

Doc. 5 *L'alcool cétylique : $CH_3(CH_2)_{14}CH_2OH$ fut préparé, par M. BERTHELOT, par saponification du blanc de baleine.*

2.2 Hydrolyse basique des esters ou saponification

La réaction de saponification, effectuée avec le benzoate d'éthyle, peut être réalisée avec tout ester :

L'hydrolyse basique d'un ester, ou *saponification*, est la réaction de l'ion hydroxyde HO^-, en solution concentrée, avec cet ester ; elle donne un alcool et un ion carboxylate selon la *réaction* d'équation :



$$R-\overset{\overset{\displaystyle O}{\|}}{C}-O-R' + HO^- = R-\overset{\overset{\displaystyle O}{\|}}{C}-O^- + R'-OH$$

Cette *réaction* est *totale* : son avancement final est égal à l'avancement *maximal*.
À chaud, cette réaction est relativement rapide.

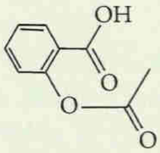
La réaction de saponification étant totale, elle est utilisée industriellement pour préparer, à partir de substances naturelles, des alcools **[Doc. 5]** ou des acides, après acidification du milieu. Cependant, sa principale application reste la fabrication des savons **[Doc. 6]**.

Doc. 6 *Chimiste français Michel - Eugène CHEVREUL (1786-1889) publia en 1823 ses « Recherches sur les corps gras d'origine animale », où il présentait la réaction de saponification.*

Exercice d'entraînement 2

Choix des conditions expérimentales

La formule topologique de la molécule d'aspirine ou acide acétylsalicylique s'écrit :



1. Identifier les groupes caractéristiques oxygénés de ce composé.

2. Une solution de soude, ou hydroxyde de sodium, $Na^+ (aq) + HO^- (aq)$ peut donner deux types de réaction avec l'aspirine suivant les conditions expérimentales. Quelles sont ces réactions ? Rappeler leurs caractéristiques.

3. Peut-on privilégier l'une d'entre elles ?

> ***Pour s'entraîner : Ex. 3 et 4***

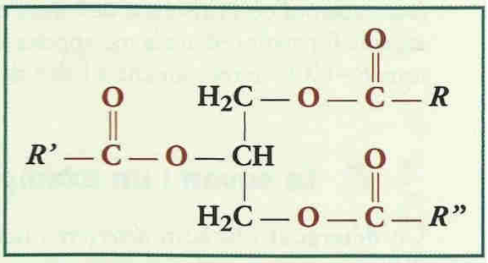
3. Qu'est ce qu'un savon ?

3.1 Nature des savons

Le mot *savon* provient du germain *saipon* qui désignait un mélange de suif (graisses) et de cendres. Aujourd'hui :

Un savon est un mélange de carboxylates de sodium ou de potassium $R{-}CO_2M$, dont les chaînes carbonées sont non ramifiées et possèdent généralement plus de dix atomes de carbone.

Les ions carboxylate $R{-}CO_2^-$ présents dans les savons sont les bases conjuguées d'**acides** dits **gras***, car ils proviennent de **corps gras***. C'est le cas des acides palmitique $CH_3(CH_2)_{14}CO_2H$, stéarique $CH_3(CH_2)_{16}CO_2H$ ou oléique $CH_3(CH_2)_7CH{=}CH(CH_2)_7CO_2H$.



Doc. 7 *Formule développée des triglycérides.*

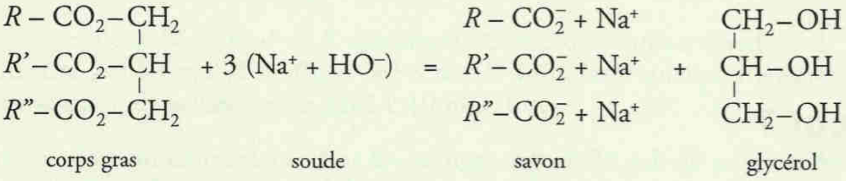
3.2 Fabrication des savons

Les savons sont obtenus par saponification d'esters gras, les triglycérides.

- Les **triglycérides** sont des triesters d'acides gras **[Doc. 7]** et du glycérol (ou propane-1,2,3-triol) $HOCH_2{-}CHOH{-}CH_2OH$. Ce sont les principaux constituants des corps gras tels que le *suif*, les huiles de *palmiste*, d'*arachide*, de *colza*, d'*olive*, **[Doc. 8]** …
- La **soude**, $Na^+ + HO^-$, est la principale base utilisée ; la potasse $K^+ + HO^-$, employée parfois, donne des savons plus mous.

Doc. 8 *L'huile d'olive est utilisée dans les savonneries.*

La manipulation décrite en *travaux pratiques*, page 327, présente la préparation d'un savon à partir d'huile alimentaire et de soude selon l'équation :



$$\begin{array}{lcccccc} R-CO_2-CH_2 & & & & R-CO_2^- + Na^+ & & CH_2-OH \\ R'-CO_2-CH & + & 3\,(Na^+ + HO^-) & = & R'-CO_2^- + Na^+ & + & CH-OH \\ R''-CO_2-CH_2 & & & & R''-CO_2^- + Na^+ & & CH_2-OH \\ \text{corps gras} & & \text{soude} & & \text{savon} & & \text{glycérol} \end{array}$$

3.3 Les ions carboxylate : des espèces hydrophiles et lipophiles

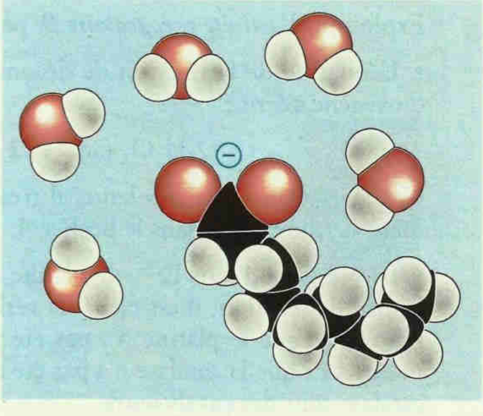
Les ions carboxylate $R{-}CO_2^-$ des savons comprennent deux parties : un groupe carboxylate $\mathbf{-CO_2^-}$ et un groupe alkyle $\boldsymbol{R-}$.

- Le groupe **carboxylate** $\mathbf{-CO_2^-}$, chargé négativement, s'entoure très facilement de molécules d'eau polaires* **[Doc. 9]** : on dit, pour cela, qu'il est **hydrophile** (du grec *hudor* : eau et *philos* : ami).

En revanche, ce groupe n'a pas d'affinité pour les chaînes carbonées apolaires présentes dans les graisses : on dit pour cela qu'il est **lipophobe** (du grec *lipos* : graisses et *phobos* : peur).

- Le **groupe alkyle** $\boldsymbol{R-}$ possède généralement plus de dix atomes de carbone. *Non polaire*, il n'interagit pas avec les molécules d'eau : il est **hydrophobe**.

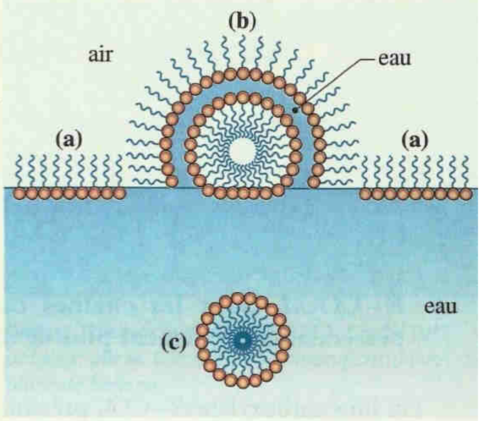
En revanche, la chaîne carbonée a une grande affinité pour les autres chaînes carbonées : le groupe alkyle est dit **lipophile**.



Doc. 9 *Le groupe carboxylate $-CO_2^-$ attire les molécules d'eau polaires : il est* ***hydrophile****.*

Un ion carboxylate à longue chaîne possède une partie *hydrophile*, le groupe $-CO_2^-$ et une partie *lipophile* le groupe alkyle $-R$: c'est une espèce *amphiphile*.

Le caractère **amphiphile** des ions carboxylate présents dans les savons explique qu'ils puissent former une monocouche à l'interface eau-air **[Doc. 10a]**, d'où l'existence de bulles de savons **[Doc. 10b et 11]**. Il explique aussi la formation d'agrégats, appelés *micelles**, où les chaînes carbonées des ions $R-CO_2^-$ se regroupent à l'abri de l'eau **[Doc. 10c]**.



Doc. 10 *Disposition des ions carboxylate ○~~ : à la surface de l'eau (a) ; dans une bulle de savon (b) et dans une micelle (c).*

Doc. 11 *Irisations de bulles de savon.*

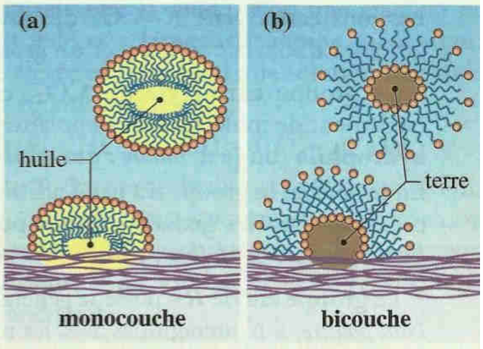
3.4 Le savon : un exemple de détergent

Un **détergent** (du latin *detergere* : nettoyer) est une substance qui permet d'éliminer, par mise en suspension ou en solution, les salissures qui adhèrent aux surfaces solides. Certaines salissures d'origine organique (huiles végétales, graisses,…) sont moléculaires ; d'autres sont ioniques : c'est le cas des poussières, de la terre, de la rouille,…

Le caractère **amphiphile** des savons est à l'origine de leur pouvoir détergent. Suivant la nature, moléculaire ou ionique, de la salissure, l'ion carboxylate interagit avec celle-ci, soit par son extrémité **lipophile**, soit par son extrémité **hydrophile**. Il se forme ainsi autour de la salissure, soit une *monocouche* **[Doc. 12a]**, soit une *bicouche* de savon **[Doc. 12b]**.

Les expériences réalisées en *travaux pratiques, page 327*, montrent que les ions carboxylate à longue chaîne donnent un précipité avec les ions calcium, et perdent alors leurs propriétés détergentes. Il ne faut donc pas utiliser des eaux trop *dures** avec les lessives.

> Pour s'entraîner : Ex. 6



Doc. 12 *Action d'un savon : (a) sur de la graisse ou de l'huile (lipophile) ; (b) sur de la terre (hydrophile).*

4. Qu'est ce qu'un catalyseur ?

4.1 Caractéristiques d'un catalyseur

Exploitons l'*activité préparatoire B*, page 317.

- L'équation de la réaction de décomposition de l'eau oxygénée en eau et dioxygène s'écrit :

$$2\ H_2O_2\ (aq) \ = \ 2\ H_2O\ (\ell) + O_2\ (g)$$

Cette réaction étant très lente, il n'est pas possible d'observer un dégagement de dioxygène dans le bécher *A*.

- La présence d'ions Fe^{3+}, de platine ou de catalase accélère cette réaction. En fin de réaction, il est facile de vérifier que la couleur due aux ions Fe^{3+} persiste et que le platine n'a pas été affecté ; une étude plus approfondie montrerait que la catalase n'a pas été détruite. Les ions Fe^{3+}, le platine et la catalase sont des **catalyseurs**.

Quelles sont leurs caractéristiques ? Comment agissent-ils ?

- **Un catalyseur est une espèce qui accélère une réaction chimique sans être consommée par celle-ci ; sa formule n'apparaît donc pas dans l'équation de la réaction.**
- **Lorsque le catalyseur appartient à la même phase que les réactifs, la *catalyse* est dite *homogène*.**
- **Lorsque le catalyseur n'appartient pas à la même phase que les réactifs, la *catalyse* est dite *hétérogène*.**
- **Lorsque le catalyseur est une enzyme, la *catalyse* est *enzymatique*.**

- Dans une catalyse homogène (cas des ions Fe^{3+}), la réaction se déroule dans tout le volume occupé par le système ; elle est **d'autant plus rapide que la concentration du catalyseur est élevée.**
- Dans une catalyse hétérogène (cas du platine), la réaction se déroule à la surface du catalyseur ; elle est **d'autant plus rapide que la surface du catalyseur est importante.**
- Les enzymes (telles que la catalase) sont des **protéines*** présentant des cavités, appelées **sites actifs**. C'est dans ces sites que les réactifs se fixent pour réagir. La catalyse enzymatique est **d'autant plus efficace que le nombre de sites actifs est élevé.**

4.2 Mode d'action d'un catalyseur

Activité 2

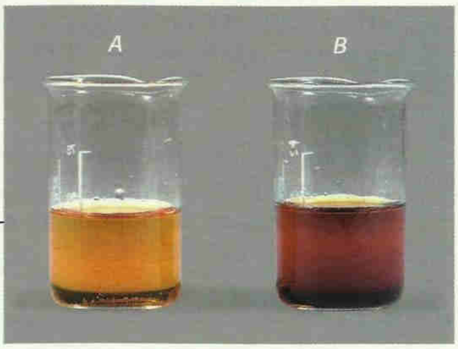
Comment agit un catalyseur ?

- Préparer deux béchers *A* et *B* contenant 20 mL de solution d'iodure de potassium à 0,10 mol.L^{-1}. Dans le bécher *B*, introduire quelques gouttes d'une solution de sulfate de fer (II) à 0,10 mol.L^{-1}.
- Verser alors simultanément, dans les béchers *A* et *B*, 20 mL de solution de peroxodisulfate d'ammonium, $2\ NH_4^+$ (aq)+ $S_2O_8^{2-}$ (aq), à 0,20 mol.L^{-1} et observer **[Doc. 13]** .
- Dans un tube à essai T_1 contenant environ 1 mL de solution de sulfate de fer (II) à 0,10 mol.L^{-1}, ajouter 1 mL de solution de peroxodisulfate d'ammonium à 0,20 mol.L^{-1} et observer **[Doc. 14a]**.
- Dans un tube à essai T_2 contenant environ 1 mL de solution de sulfate de fer (III) à 0,10 mol.L^{-1}, ajouter 1 mL de solution d'iodure de potassium à 0,10 mol.L^{-1} et observer **[Doc. 14b]**.

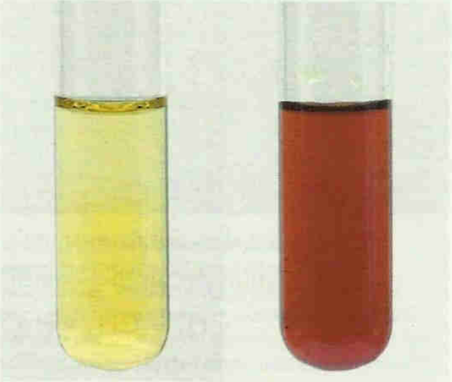
1. Écrire les équations des réactions qui se produisent dans le bécher A et dans les tubes T_1 et T_2. Couples mis en jeu :

$$Fe^{3+}(aq) / Fe^{2+}(aq)\ ;\ I_2(aq) / I^-(aq)\ ;\ S_2O_8^{2-}(aq) / SO_4^{2-}(aq).$$

2. Proposer une interprétation du rôle catalytique des ions Fe^{2+}.



Doc. 13 *L'oxydation des ions iodure est beaucoup plus rapide en présence d'ion fer (II) Fe^{2+}.*



Doc. 14 *Les réactions dans les tubes T_1 et T_2 sont très rapides.*

> Exploitation

- Dans le bécher *A*, les ions iodure sont oxydés en diiode par les ions peroxodisulfate selon la **réaction lente** d'équation :

$$S_2O_8^{2-}\,(aq) + 2\,I^-\,(aq) = 2\,SO_4^{2-}\,(aq) + I_2\,(aq) \qquad (1)$$

Dans le tube T_1, les ions fer (II) sont oxydés en ions fer (III) par les ions peroxodisulfate, selon la **réaction rapide** d'équation :

$$2\,Fe^{2+}\,(aq) + S_2O_8^{2-}\,(aq) = 2\,Fe^{3+}\,(aq) + 2\,SO_4^{2-}\,(aq) \qquad (2)$$

Dans le tube T_2, les ions iodure sont oxydés en diiode par les ions fer (III) selon la réaction rapide d'équation :

$$2\,Fe^{3+}\,(aq) + 2\,I^-\,(aq) = 2\,Fe^{2+}\,(aq) + I_2\,(aq) \qquad (3)$$

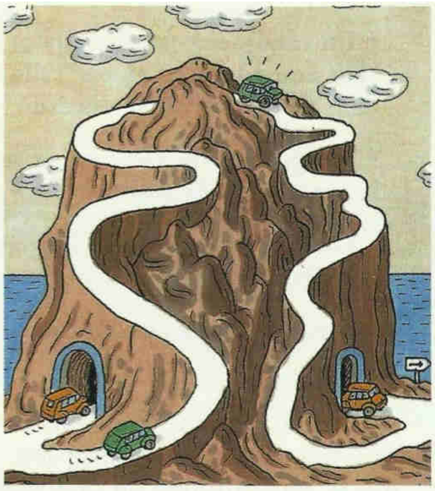
- Dans le bécher *B*, la transformation effectuée peut être traduite, comme dans le bécher *A*, par l'équation (1), mais celle-ci est alors le résultat de la superposition des réactions d'équations (2) et (3).

La présence des ions fer (II) Fe^{2+} a permis de **remplacer une réaction lente par deux réactions plus rapides.**

Ce résultat est général :

Un catalyseur modifie le mécanisme réactionnel de la réaction, c'est-à-dire la nature des étapes permettant de passer des réactifs aux produits.

Contrairement aux facteurs cinétiques, température et concentrations, qui agissent sur la probabilité de chocs efficaces, le catalyseur permet de réaliser la transformation en empruntant un chemin réactionnel constitué d'étapes plus rapides [**Doc. 15**].



Doc. 15 *Les véhicules qui passent par le tunnel rejoindront plus rapidement l'arrivée que ceux qui auront emprunté le col.*

Le passage par le tunnel symbolise le chemin réactionnel lié à la présence d'un catalyseur.

4.3 Évolution d'un système et catalyse

Les nombreuses études réalisées sur les catalyseurs ont permis d'en dégager les principales caractéristiques :

- **Un catalyseur a un rôle purement cinétique : il ne peut modifier ni le sens d'évolution d'un système, ni son état d'équilibre.**
- **Tout catalyseur d'une réaction dans le sens direct est un catalyseur de cette réaction dans le sens inverse.**

Le rôle purement cinétique du catalyseur explique son absence dans l'équation de la réaction et donc dans les expressions du quotient de réaction et de la constante d'équilibre.

Ainsi, les ions hydrogène H^+ catalysent :

- la réaction d'estérification, mais aussi celle d'hydrolyse des esters ;
- l'hydratation des alcènes comme la déshydratation des alcools :

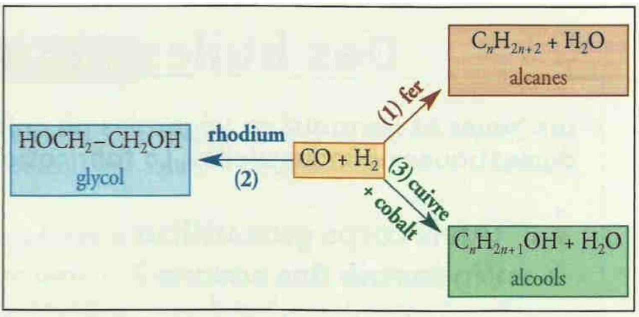
$$\underset{\text{éthylène}}{CH_2 = CH_2} + H_2O = \underset{\text{éthanol}}{CH_3 - CH_2 - OH}$$

4.4 Sélectivité d'un catalyseur

Activité 3

Lorsque plusieurs transformations peuvent se dérouler, peut-on privilégier l'une d'elles ?

Dans un ouvrage de chimie industrielle consacré au mélange ($CO + H_2$) appelé *gaz de synthèse*, on trouve le schéma ci-contre **[Doc. 16]** .



Doc. 16 *Quelques synthèses industrielles effectuées à partir du mélange ($CO + H_2$).*

1. *Écrire les équations des trois réactions envisagées.*
2. *Quelle propriété des catalyseurs mettent en évidence les données de ce schéma ?*

> Exploitation

- Les équations des réactions (1), (2) et (3) s'écrivent :

$$n\,CO\,(g) + (2\,n + 1)\,H_2(g) \;=\; C_nH_{2n+2}\,(g) \;+ n\,H_2O\,(g) \qquad (1)$$
$$2\,CO\,(g) + 3\,H_2\,(g) \;=\; HOCH_2-CH_2OH(g) \qquad (2)$$
$$n\,CO\,(g) + 2\,n\,H_2\,(g) \;=\; C_nH_{2n+1}OH\,(g) + (n-1)\,H_2O\,(g) \qquad (3)$$

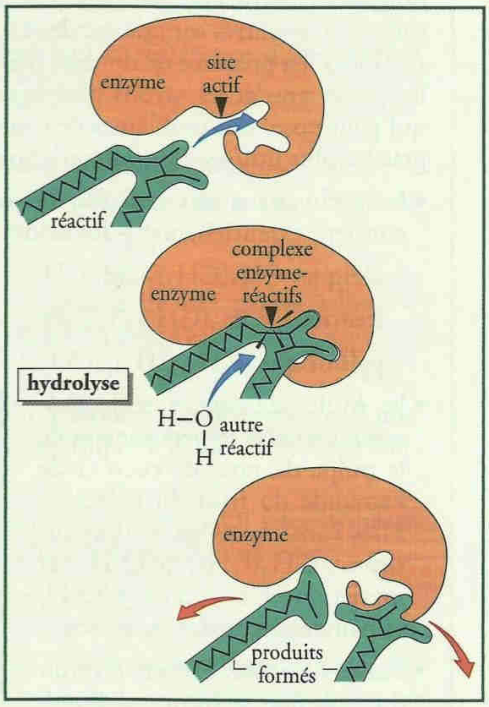
- On constate qu'un même système peut évoluer différemment suivant la nature du catalyseur utilisé : un catalyseur accélère spécifiquement l'une des réactions au détriment des autres.

Ce résultat est général :

Un catalyseur est *sélectif* : son action est *spécifique*.
Par un choix judicieux de catalyseur, le chimiste peut décider de la nature de la transformation qui va faire évoluer un système.

Ainsi, en faisant passer de l'éthanol C_2H_5OH sur du cuivre à 250 °C, on va obtenir de l'éthanal CH_3CHO, alors qu'en le faisant passer sur de l'alumine à 400 °C, on obtiendra de l'éthylène C_2H_4.

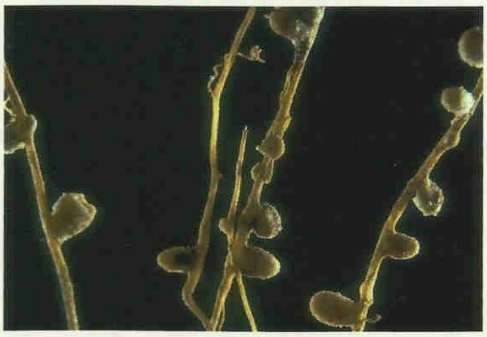
La sélectivité des catalyseurs, très importante dans le domaine industriel, l'est également dans le domaine de la biologie. En effet, les **enzymes** sont des catalyseurs très **sélectifs** en raison de leur structure spatiale ; seuls les réactifs disposant d'une forme adaptée pourront se fixer sur le catalyseur et réagir **[Doc. 17]**.



Doc. 17 *Comme une clé dans une serrure, seuls les réactifs ayant la forme adaptée peuvent se fixer sur l'enzyme et réagir.*

Le nom d'une enzyme indique souvent la nature ou la transformation mise en jeu. Ainsi, l'*amylase* transforme l'*amidon* en maltose, la *saccharase* catalyse l'hydrolyse du *saccharose* en glucose et fructose et la *décarboxylase* favorise la *décarboxylation** des acides α-aminés.

Ce sont des catalyseurs très efficaces **[Doc. 18]** ; ainsi la *catalase* est, à concentration égale, 10^6 fois plus efficace que les ions fer (III) pour la décomposition du peroxyde d'hydrogène H_2O_2 et l'*uréase* est, dans les mêmes conditions, 10^{14} fois plus performante que les ions H^+ pour hydrolyser l'urée.



Doc. 18 *Grâce à **l'action catalytique d'une enzyme**, la nitrogénase, contenant du fer et du molybdène, les bactéries présentes dans les nodosités des légumineuses réalisent la synthèse de l'ammoniac à partir du diazote de l'air, dans les conditions ordinaires de température et de pression. Pour réaliser cette synthèse, l'industrie utilise **un catalyseur à base de fer** à 350 °C sous une pression de 200 bars.*

> **Pour s'entraîner : Ex. 9**

Exercices du chapitre Chimie14 : Contrôle de l'évolution d'un système

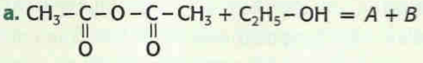
Applications directes

Réaliser la synthèse totale et rapide d'un ester

(§ 1 du cours)

1. Compléter des équations d'estérification

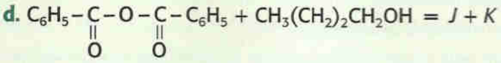
1. Compléter les équations de synthèses d'esters ci-après :



a. $CH_3-\underset{\underset{O}{\|}}{C}-O-\underset{\underset{O}{\|}}{C}-CH_3 + C_2H_5-OH = A + B$

b. $D + CH_3-OH = E + C_2H_5-CO_2H$

c. $F + G = C_6H_5-CO_2-C_2H_5 + H_2O$



d. $C_6H_5-\underset{\underset{O}{\|}}{C}-O-\underset{\underset{O}{\|}}{C}-C_6H_5 + CH_3(CH_2)_2CH_2OH = J + K$

2. Préciser ce qui distingue les réactions **a.** et **c.**

2. Chercher les réactifs

On souhaite synthétiser, avec un bon rendement et le plus rapidement possible, les esters suivants ;

a. éthanoate de méthyle ;

b. butanoate d'éthyle ;

c. éthanoate de 1-méthyléthyle.

1. Écrire leurs formules semi-développées et topologiques.

2. Donner le nom et la formule semi-développée des réactifs que l'on peut utiliser pour les synthétiser.

Réaliser l'hydrolyse totale et rapide d'un ester

(§ 2 du cours)

3. Écrire les équations d'hydrolyses basiques

Compléter les équations d'hydrolyse basique d'esters ci-après :

1. $CH_3-CO_2-CH_3 + HO^- = A + B$

2. $D + E = C_2H_5-CO_2^- + CH_3-CH_2-CH_2-OH$

3. $H-CO_2-C_2H_5 + HO^- = F + G$

4. Comparer des hydrolyses d'ester

On souhaite réaliser l'hydrolyse du méthanoate de propyle noté *E*.

1. Écrire la formule semi-développée de *E*.

2. Proposer deux réactifs permettant d'hydrolyser *E*, indiquer dans chaque cas les produits formés, puis écrire les équations des réactions correspondantes.

3. Rappeler les caractéristiques de ces deux hydrolyses.

Préparer et utiliser un savon

(§ 3 du cours)

5. Exploiter un protocole opératoire

L'acide butyrique, ou acide butanoïque, est un acide gras de formule $CH_3-(CH_2)_2-CO_2H$.

Le glycérol est un alcool de formule $HOCH_2-CHOH-CH_2OH$.

1. La butyrine, ou tributyrate de glycéryle, est un corps gras présent dans le beurre. Écrire sa formule semi-développée.

2. On fait réagir une masse $m = 30{,}0$ g de butyrine avec de la soude en excès ; après un chauffage à reflux de 30 min, le mélange obtenu est versé dans une solution saturée de chlorure de sodium. Un solide précipite.

a. Écrire l'équation de la réaction ; nommer les produits obtenus.

b. Pourquoi chauffe-t-on à reflux le mélange réactionnel ?

c. Dans quel but verse-t-on le mélange final dans de l'eau salée ? Comment s'appelle cette opération ?

d. Quelle masse maximale de solide peut-on obtenir ?

6. Interpréter l'action des savons

1. Définir les mots suivants : *hydrophile*, *lipophile*, *hydrophobe*, *lipophobe*, *amphiphile*.

2. Indiquer les caractéristiques structurales de l'ion carboxylate qui confèrent au savon des propriétés détergentes.

3. Expliquer, en s'aidant de schémas, le mode d'action d'un savon.

4. Expliquer pourquoi les savons sont peu efficaces :

a. en milieu acide ; **b.** avec de l'eau de mer ; **c.** avec des eaux dures.

5. Parmi les espèces suivantes, indiquer en justifiant la réponse, celles qui ne peuvent être utilisées pour enlever des taches d'huile et des taches de terre sur un tissu :

a. ion méthanoate : $H-COO^-$

b. ion palmitate : $C_{15}H_{31}-COO^-$

c. heptane : $CH_3-(CH_2)_5-CH_3$

Connaître les caractéristiques des catalyseurs

(§ 4 du cours)

7. Connaître les définitions de la catalyse

Identifier les propositions exactes ; rectifier celles qui ne le sont pas :

1. Un catalyseur ne figure pas dans l'équation de la réaction.

2. Un catalyseur peut être solide.

3. Un catalyseur doit être employé en faibles concentrations en catalyse homogène.

4. Un catalyseur ne modifie pas le chemin réactionnel de la réaction considérée.

5. Un catalyseur permet d'améliorer le rendement d'une réaction.

6. La catalyse de la synthèse de l'ammoniac NH_3 en phase gazeuse par du fer solide est un exemple de catalyse homogène.

8. Analyser les caractéristiques d'un catalyseur

On réalise les quatre expériences suivantes :

Expérience 1 : chauffage de l'éthanol à 160 °C en présence d'acide sulfurique concentré (source d'ion H^+) ; il se forme de l'éthylène (ou éthène) et de l'eau.

Expérience 2 : chauffage en présence d'un catalyseur *Y*, d'un mélange d'éthylène et d'eau ; il apparaît de l'éthanol.

Expérience 3 : chauffage de l'éthanol à 140 °C en présence d'acide sulfurique concentré ; il se forme de l'éthoxyéthane $(C_2H_5)_2O$ et de l'eau.

Expérience 4 : chauffage de l'éthanol à 250 °C en présence de métal cuivre ; il se forme de l'éthanal CH_3CHO et du dihydrogène.

1. Écrire les équations des réactions correspondant à ces quatre expériences. Que peut-on dire des réactions faites dans les expériences **1** et **2** ? Quel est le rôle des ions H^+ dans l'expérience **1** ?

2. En justifiant la réponse, indiquer un catalyseur *Y* pouvant être utilisé pour la seconde expérience.

3. Quelles caractéristiques d'un catalyseur mettent en évidence les expériences **1** et **4** ?

4. Indiquer ce qui distingue la catalyse des expériences **3** et **4**.

5. Sur quelles caractéristiques du catalyseur utilisé peut-on jouer pour obtenir le plus rapidement l'état d'équilibre :

a. dans l'expérience **3** ? **b.** dans l'expérience **4** ?

6. Que peut-on dire des réactions des expériences **1** et **3** ? Mettent-elles en évidence le rôle sélectif du catalyseur ?

Utilisation des acquis

9. Calculer et interpréter un rendement d'estérification

On fait réagir une masse $m_1 = 20{,}4$ g d'anhydride éthanoïque avec une masse $m_2 = 6{,}40$ g de méthanol. Après chauffage à reflux, séparation, lavage, séchage et distillation de la phase organique, on isole une masse $m_3 = 12{,}6$ g d'ester.

1. Écrire l'équation de la réaction effectuée.

2. Déterminer le rendement de cette synthèse.

3. Pourquoi n'est-il pas de 100 % ?

10. Calculer un rendement d'hydrolyse

On réalise l'hydrolyse basique du méthanoate de butyle par une solution d'hydroxyde de potassium. Pour cela, on fait réagir $n = 0{,}25$ mol d'ester avec un volume V d'hydroxyde de potassium à 4,0 mol.L^{-1} ; en fin de réaction, il est possible d'isoler une masse $m = 16{,}1$ g de butan-1-ol.

1. Écrire l'équation de la réaction et nommer les produits obtenus.

2. Déterminer la valeur minimale de V pour que l'ester soit le réactif limitant.

3. Calculer le rendement de cette hydrolyse et commenter le résultat trouvé.

11. Saponification de l'acétate de pentyle

On réalise la saponification de 15,0 mL d'acétate de pentyle par de la soude en excès. En fin de réaction, l'alcool formé est récupéré, séché, puis pesé ; on en obtient une masse $m = 8{,}1$ g.

1. Écrire l'équation de cette réaction. Nommer l'alcool formé.

2. Déterminer la masse maximale d'alcool que pourrait donner cette réaction. En déduire son rendement.

3. Donner deux couples de réactifs permettant de synthétiser l'acétate de pentyle.

Donnée : μ(ester) = 0,87 g.mL^{-1}.

12. Identification d'un ester *

On a préparé, à partir d'un alcool et d'un acide à chaîne carbonée saturée, un ester E de masse molaire 88 g.mL^{-1}.

1. Quelle est sa formule brute ? En déduire toutes les formules semi-développées possibles.

2. Pour identifier cet ester, on en saponifie 4,40 g ; on obtient, après acidification de la solution, deux composés A et B. Par distillation du mélange ainsi obtenu, on récupère une masse $m(B) = 2{,}98$ g.

B peut facilement être oxydé en cétone par une solution acide de permanganate de potassium.

a. Quelle est la nature chimique de B ? SOS

b. En admettant que toutes les étapes de la synthèse ont un rendement de 100 %, quelle quantité de B obtient-on ? En déduire sa masse molaire, sa formule brute et sa formule semi-développée.

c. Identifier alors l'ester E et écrire l'équation de sa saponification.

13. Saponification du benzoate de propyle

On introduit dans un ballon 8,20 g de benzoate de propyle, 15 mL de solution d'hydroxyde de sodium à 8,0 mol.L^{-1} et quelques grains de pierre ponce.

On chauffe à reflux pendant une demi-heure ; le mélange obtenu est refroidi, puis versé dans 25 mL d'une solution d'acide chlorhydrique à 8,0 mol.L^{-1} : un solide précipite. Une fois filtré, rincé et séché, ce solide est pesé ; soit $m = 4{,}90$ g la masse trouvée.

1. Faire un schéma annoté du dispositif utilisé pour la saponification.

2. Écrire la formule semi-développée du benzoate de propyle. En déduire l'équation de la réaction de saponification réalisée. Nommer les produits obtenus.

3. Écrire l'équation de la réaction qui se produit lorsqu'on verse le mélange dans la solution d'acide chlorhydrique. Calculer sa constante d'équilibre K. Conclure.

4. En déduire le rendement de la saponification et la masse minimale d'alcool obtenu.

5. On réalise la chromatographie sur plaque sensible aux UV de l'acide obtenu *(A)*, de l'acide benzoïque *(B)* et du benzoate de propyle *(Bp)*.

Avec l'éluant E et la plaque utilisés : $R_f(B) = 0{,}4$; $R_f(Bp) = 0{,}7$.

Dessiner le chromatogramme obtenu sur une plaque de 30 mm × 50 mm (le front de l'éluant étant à 40 mm de la ligne de dépôt) dans les deux cas suivants :

a. le produit A obtenu est pur ;

b. le produit A est souillé par des traces d'ester.

Données : l'acide benzoïque a pour formule $C_6H_5CO_2H$; pK_A ($C_6H_5CO_2H$ / $C_6H_5CO_2^-$) = 4,2.

14. Savon de Marseille

Un savon de Marseille contient en masse 43 % d'oléate de sodium obtenu par saponification d'huile d'olive par la soude.

Cette huile renferme en masse 78 % de trioléate de glycérol. L'acide oléique a pour formule $C_{17}H_{33}CO_2H$.

1. Écrire les formules de l'ion oléate, du glycérol, puis du trioléate de glycéryle.

2. Écrire alors l'équation de la saponification de ce triester.

3. On considère un pain de savon de 200 g.

a. Quelle quantité d'oléate de sodium renferme-t-il ?

b. En déduire le volume minimal d'huile d'olive nécessaire à la synthèse de ce pain de savon. On admettra que le trioléate de glycéryle est la seule source d'ions oléate. SOS

4. L'ion oléate présente une partie hydrophile ou lipophobe et une partie hydrophobe ou lipophile. Rappeler la définition de ces quatre termes et préciser à quelle partie de l'ion oléate ils s'appliquent.

5. On représente schématiquement l'ion oléate par : 〰〰O ; en utilisant cette représentation, expliquer à l'aide de schémas le pouvoir nettoyant du savon sur :

a. des taches de graisses ; SOS

b. des taches de terres, salissures minérales ioniques.

Donnée : μ(huile d'olive) = 0,92 kg.dm^{-3}.

15. Réaction catalysée ou non ?

(voir les difficultés du chapitre)

Dans un tube à essais contenant 2 mL de solution de nitrate de potassium, $K^+(aq) + NO_3^-(aq)$, à 0,5 mol.L^{-1}, on introduit un petit fil de cuivre. Aucune réaction ne semble se produire.

On ajoute alors quelques gouttes d'une solution concentrée d'acide nitrique, $H^+(aq) + NO_3^-(aq)$; un gaz se dégage et la solution bleuit progressivement. Le gaz formé est du monoxyde d'azote NO ; au contact du dioxygène de l'air il donne du dioxyde d'azote NO_2 roux.

1. Cette réaction met en jeu les couples d'oxydoréduction Cu^{2+} (aq) / Cu (s) et NO_3^- (aq) / NO (g) ; après avoir écrit leur demi-équation d'oxydoréduction, écrire l'équation de la réaction qui se produit lors de l'ajout de la solution concentrée d'acide nitrique.

2. L'ion H^+ (aq) est-il un catalyseur de cette réaction ?

TP C5 BILAN : Dosage par étalonnage

Définition d'un dosage par étalonnage

■ Un dosage permet de déterminer la concentration d'une espèce présente dans une solution. Lors d'un dosage par étalonnage, on utilise une grandeur physique, la conductivité ou l'absorbance, qui dépend de la concentration de l'espèce utilisée. En comparant la valeur de cette grandeur avec celles de solutions étalons contenant la même espèce à des concentrations connues, on détermine la concentration de l'espèce étudiée.

Exploitation d'une courbe d'étalonnage

Utilisation de la conductimétrie

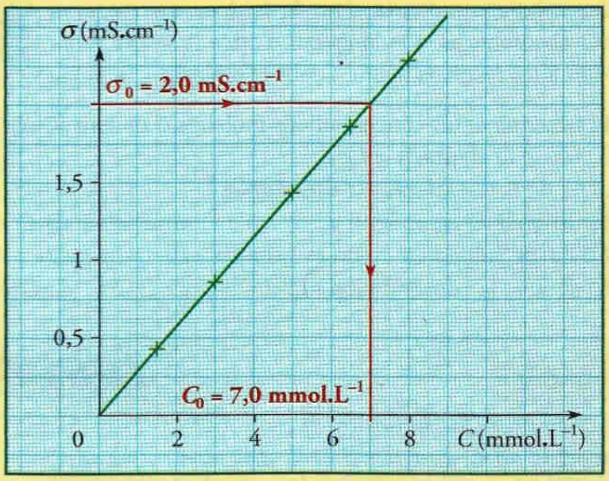
■ Cette technique est utilisée dans le cas de solution ne comportant qu'un seul électrolyte.

■ La courbe d'étalonnage est la représentation graphique de la conductivité de la solution en fonction de la concentration C de l'espèce étudiée, $\sigma = f(C)$.

■ Elle permet de déterminer la concentration C_0 de l'espèce étudiée, connaissant sa conductivité σ_0 [**Doc. 1**].

■ La conductivité σ d'une solution diluée contenant uniquement l'espèce chimique ionique A_nB_m, totalement dissociée en ses ions A^{m-} et B^{n+}, est proportionnelle à la concentration apportée C de cette espèce.

$$\sigma = k \cdot C.$$



Doc. 1 *Pour une solution diluée ne contenant qu'un seul électrolyte, la courbe d'étalonnage est une droite passant par l'origine.*

Utilisation de la spectrophotométrie

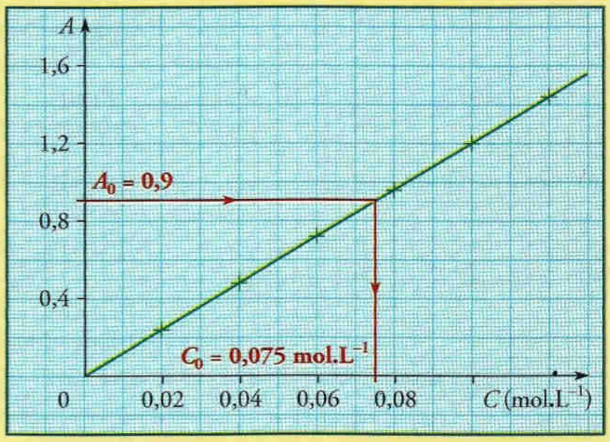
■ Cette technique est utilisée dans le cas de solution ne comportant qu'une seule espèce absorbant à la longueur d'onde choisie.

■ La courbe d'étalonnage est la représentation graphique de l'absorbance A de la solution en fonction de la concentration C de l'espèce étudiée, $A = f(C)$.

■ Elle permet de déterminer la concentration C_0 de l'espèce étudiée, connaissant son absorbance A_0 [**Doc. 2**].

■ Selon la loi de BEER-LAMBERT, l'absorbance A d'une solution diluée contenant une espèce colorée est proportionnelle à la concentration C de cette espèce.

$$A = k' \cdot C.$$



Doc. 2 *Pour une solution diluée ne contenant qu'une seule espèce colorée, la courbe d'étalonnage est une droite passant par l'origine.*

Exercices de Spécialité Chimie 5 : Dosage par étalonnage

S'autoévaluer

Définition d'un dosage par étalonnage

1. Choisir la (ou les) bonne(s) réponse(s)

1. Au cours d'un dosage par étalonnage :

a. on utilise une grandeur physique dont la valeur dépend de la concentration de l'espèce à doser ;

b. la courbe d'étalonnage doit être une droite.

2. Lors d'un dosage spectrophotométrique par étalonnage, la grandeur physique utilisée est :

a. l'absorption ; **b.** la conductance ;

c. l'absorbance ; **d.** la conductivité.

3. Lors d'un dosage conductimétrique par étalonnage, la grandeur physique utilisée est :

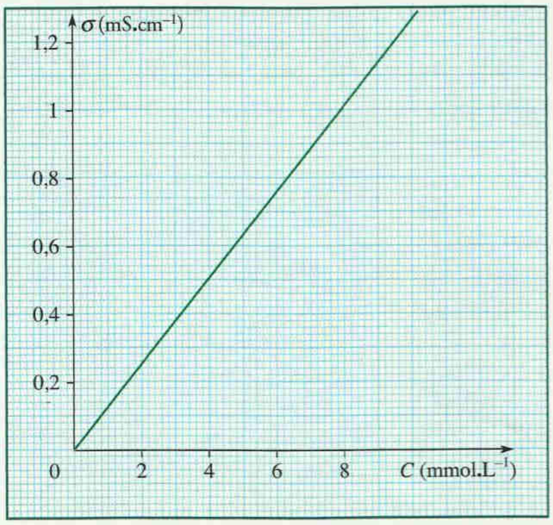
a. l'absorption ; **b.** la conductance ;

c. l'absorbance ; **d.** la conductivité.

Exploitation d'une courbe d'étalonnage

2. Utiliser la conductimétrie

La courbe d'étalonnage représentant la conductivité σ d'une solution diluée de chlorure de sodium en fonction de la concentration C de cette solution est donnée ci-dessous :



1. Justifier l'allure du graphe $\sigma = f(C)$.

2. Une solution S_0 de chlorure de sodium de concentration C_0 inconnue a une conductivité σ_0 égale à 0,64 mS . cm^{-1}. Déterminer C_0.

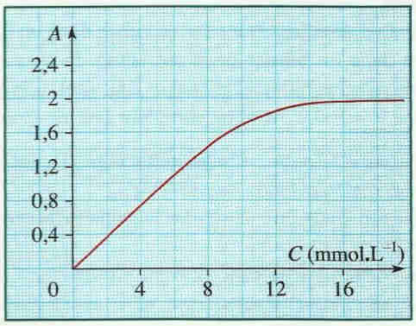
3. Utiliser la spectrophotométrie

La courbe d'étalonnage représentant l'absorbance A d'une espèce chimique en fonction de sa concentration C est fournie sur le ***document*** ci-après.

1. Dans quel domaine de concentration la loi de BEER-LAMBERT est-elle vérifiée ?

2. Quelle concentration maximale peut-on déterminer précisément avec cette courbe d'étalonnage ?

3. La mesure d'une absorbance donne $A_0 = 1{,}2$. Quelle est la valeur de la concentration de l'espèce chimique correspondante ?



Utiliser les acquis

5. Hypocalcémie

L'hypocalcémie, carence en élément calcium, peut être traitée par injection intraveineuse de chlorure de calcium. On souhaite déterminer la masse de chlorure de calcium hexahydraté, $CaCl_2$, 6 H_2O, présent dans une ampoule de 10 mL. Le contenu d'une ampoule est dilué 100 fois. La mesure de la conductivité σ de la solution obtenue, notée S, donne 1,23 mS . cm^{-1}.

On mesure également la conductivité de différentes solutions étalons de chlorure de calcium. Les résultats sont rassemblés dans le tableau suivant.

C (mmol . L^{-1})	1,0	2,5	5,0	7,5	10,0
σ (mS . cm^{-1})	0,27	0,68	1,33	2,04	2,70

1. Tracer la courbe $\sigma = f(C)$. En déduire la concentration en chlorure de calcium dans la solution S puis dans l'ampoule.

2. Quelle est la masse de chlorure de calcium hexahydraté contenue dans une ampoule ?

6. Dosage de la caféine

D'après Bac, Nouvelle Calédonie, 2003

Le but de l'exercice est de déterminer la concentration en caféine dans deux tasses de café de provenances différentes, (notées boisson 1 et boisson 2). On prépare des solutions de caféine de différentes concentrations. À l'aide d'un spectrophotomètre, on mesure l'absorbance A de ces solutions de caféine.

1. On dispose d'une solution de caféine dans le dichlorométhane, de concentration 32 mg · L^{-1}.

On désire préparer des solutions de concentrations

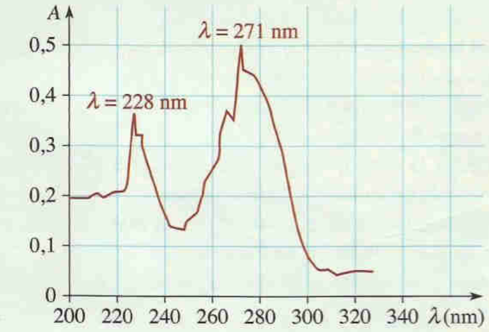
4 mg . L^{-1}, 8 mg . L^{-1}, 12 mg . L^{-1} et 16 mg . L^{-1}.

Parmi le matériel suivant, indiquer celui utilisé pour préparer la solution de caféine de concentration 16 mg . L^{-1}. Justifier votre choix.

Matériel à disposition

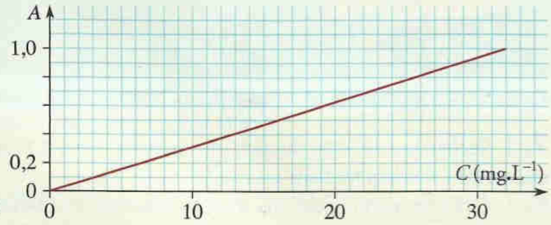
- béchers de 100 mL et 200 mL ;
- fioles jaugées de 5,0 mL ; 10,0 mL et 50,0 mL ;
- pipettes jaugées de 2,0 mL et 5,0 mL ;
- éprouvette graduée de 5 mL.

2. On a tracé ci dessous **[Doc. 1]** le spectre d'absorption de la caféine entre 200 nm et 320 nm pour une des solutions de caféine. À quel domaine appartiennent ces longueurs d'onde ?



Doc. 1

3. On veut tracer la courbe d'étalonnage $A = f(c)$ de la caféine à l'aide des différentes solutions précédemment préparées. Pour cela, il faut régler le spectrophotomètre sur une longueur d'onde correspondant à un maximum d'absorption de la caféine. On choisit de se placer à une longueur d'onde de 271 nm et l'on mesure les absorbances des cinq solutions de caféine. À l'aide de ces mesures, on obtient la courbe $A = f(C)$ ci-dessous **[Doc. 2]**.



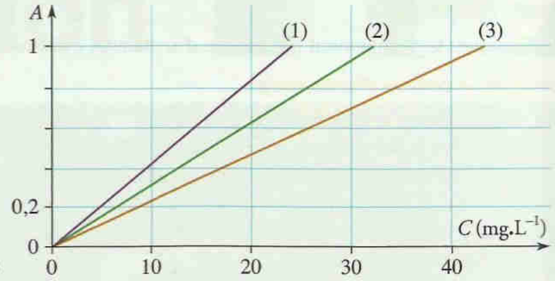
Doc. 2

Sans changer les réglages du spectrophotomètre, on mesure les absorbances des boissons 1 et 2. On trouve $A_1 = 0{,}17$ pour la boisson 1 et $A_2 = 0{,}53$ pour la boisson 2.

Quel est le café le plus excitant pour le consommateur ?

4. À l'aide de la droite d'étalonnage, trouver quelle est la concentration de la solution qui a permis le tracé du spectre d'absorption du ***document 1***.

5. Parmi les trois droites d'étalonnage du ***document 3***, l'une correspond à l'étalonnage effectué à 228 nm. Sachant que la droite (2) correspond à un étalonnage à 271 nm, en déduire celle qui correspond à l'étalonnage à 228 nm.



Doc. 3

8. Dosage du manganèse dans un alliage

(Voir Résoudre un exercice 2)

On souhaite déterminer la teneur en manganèse dans un alliage.

Préparation de la solution

On place dans un bécher 1,00 g d'alliage puis on ajoute, avec précaution et sous la hotte, 10 mL de solution concentrée d'acide nitrique. Une fois la réaction terminée, on verse le contenu du bécher dans une fiole de 100,0 mL et on complète avec de l'eau distillée jusqu'au trait de jauge. On note *S* la solution obtenue.

1. En utilisant les couples $Mn^{2+}(aq)/Mn(s)$ et $NO_3^-(aq)/NO(g)$, écrire l'équation d'oxydoréduction entre le manganèse et la solution d'acide nitrique. SOS

2. Expliquer le dégagement de dioxyde d'azote NO_2 observé. SOS

Tracé de la courbe d'étalonnage

Afin de déterminer la concentration en ions Mn^{2+} dans la solution *S*, on réalise des solutions étalons à partir d'une solution S_0 de sulfate de manganèse(II) de concentration massique $t_0(Mn^{2+}) = 0{,}10\ g\ .\ L^{-1}$ en ions Mn^{2+}. Dans une série de fioles jaugées de 100 mL, on introduit un volume V_{S0} de solution S_0. (Les valeurs des volumes figurent dans le tableau ci-dessous.)

On oxyde les ions Mn^{2+} de chaque fiole par la même quantité de periodate de potassium, $K^+ + IO_4^-$, en excès, puis on complète chaque fiole avec de l'eau distillée jusqu'au trait de jauge.

3. En utilisant les couples MnO_4^-/Mn^{2+} et IO_4^-/IO_3^-, écrire l'équation d'oxydation des ions Mn^{2+} par les ions IO_4^-.

On mesure l'absorbance des solutions avec une radiation ayant une longueur d'onde 545 nm. On obtient les résultats suivants.

Fiole n°	**0**	**1**	**2**	**3**	**4**	**5**
V_{S0} **(mL)**	0	2,0	4,0	6,0	8,0	10,0
A	0	0,130	0,270	0,405	0,550	0,680

4. Quel est l'intérêt de la solution n° 0 ?

5. Déterminer les concentrations massiques *t* en élément manganèse dans chacune des fioles.

6. Tracer la courbe d'étalonnage $A = f(t)$.

Dosage de la solution S

La solution *S* est diluée 50 fois. On obtient la solution *S'*. On prélève 10,0 mL de solution *S'* que l'on oxyde par le periodate de potassium dans les mêmes conditions que précédemment puis on complète à 100,0 mL avec de l'eau distillée. L'absorbance de la solution obtenue vaut 0,360.

7. Déterminer la concentration massique en ions Mn^{2+} dans l'échantillon, dans les solutions *S'* puis *S*.

8. Quel le pourcentage massique en manganèse dans cet alliage ? SOS

9. Dosage du glucose dans un jus de fruit

D'après Bac, Antilles Guyane, 2004

1. On prélève 2,0 mL de jus de fruit que l'on verse dans une fiole jaugée de 50 mL. On y ajoute 20,0 mL d'une solution colorée de diiode, de concentration $[I_2] = 2{,}0 \times 10^{-2}\ mol\ .\ L^{-1}$. On complète au trait de jauge par une solution d'hydroxyde de sodium afin de maintenir un excès d'ions hydroxyde dans le milieu réactionnel.

Quelle est la quantité n_D de diiode initialement introduit ? On note n_G la quantité de glucose initialement présente.

2. Le glucose *G* (que l'on notera RCOH(aq)) réagit avec le diiode.

Il se forme des ions iodure $I^-(aq)$ et le glucose se transforme en ion gluconate (qui sera noté $RCOO^-(aq)$). Dans le mélange étudié, on supposera que seul le diiode est coloré.

Il se produit la réaction totale :

$$I_2(aq) + 3\ HO^-(aq) + RCOH(aq) = RCOO^-(aq) + 2\ H_2O(\ell) + 2\ I^-(aq)$$

$I_2(aq)$ et $I^-(aq)$ constituent un couple oxydant réducteur ainsi que $RCOH(aq)$ et $RCOO^-(aq)$.

a. Écrire la demi-équation d'oxydoréduction correspondant au couple $I_2(aq)$ et $I^-(aq)$.

b. Identifier l'espèce chimique oxydante et l'espèce chimique réductrice du couple $RCOH(aq)$ et $RCOO^-(aq)$.

c. Au bout d'une demi-heure l'aspect de la solution n'évolue plus, celle-ci restant légèrement colorée. Quel est le réactif limitant ?

3. a. Établir le tableau d'avancement de la réaction.

b. En déduire que la quantité de glucose n_G introduite dans la solution peut s'écrire $n_G = n_D - n_R$ où n_R représente la quantité de diiode n'ayant pas réagi.

4. On souhaite déterminer la quantité de diiode, n_R n'ayant pas réagi. Pour cela, on prépare cinq solutions de diiode de concentrations différentes et on mesure l'absorbance *A* de chacune à l'aide d'un spectrophotomètre.

Les valeurs obtenues permettent de tracer la courbe $A = f([I_2])$ ci-dessous.

a. À quelle catégorie appartient une telle courbe ?

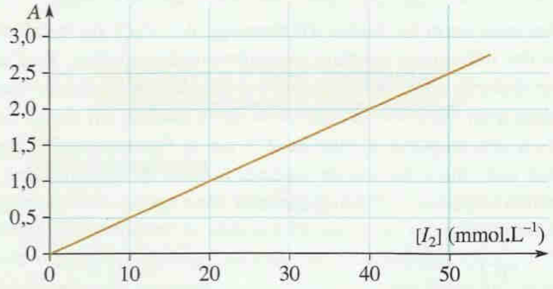
b. L'absorbance du mélange étudié vaut 1,5.

En utilisant la courbe $A = f([I_2])$ déterminer la valeur de la concentration en diiode restant dans la solution. En déduire la quantité de matière de diiode restant n_R (on rappelle que cette solution était préparée dans une fiole jaugée de 50 mL).

c. En utilisant la relation établie à la *question* **3. b.** en déduire la quantité de glucose n_G introduite initialement ?

d. Calculer la quantité de glucose n'_G et la masse m_G de glucose présentes dans un litre de jus de fruits.

Donnée : masse molaire du glucose : $M_G = 180\ g\ .\ mol^{-1}$



SOS

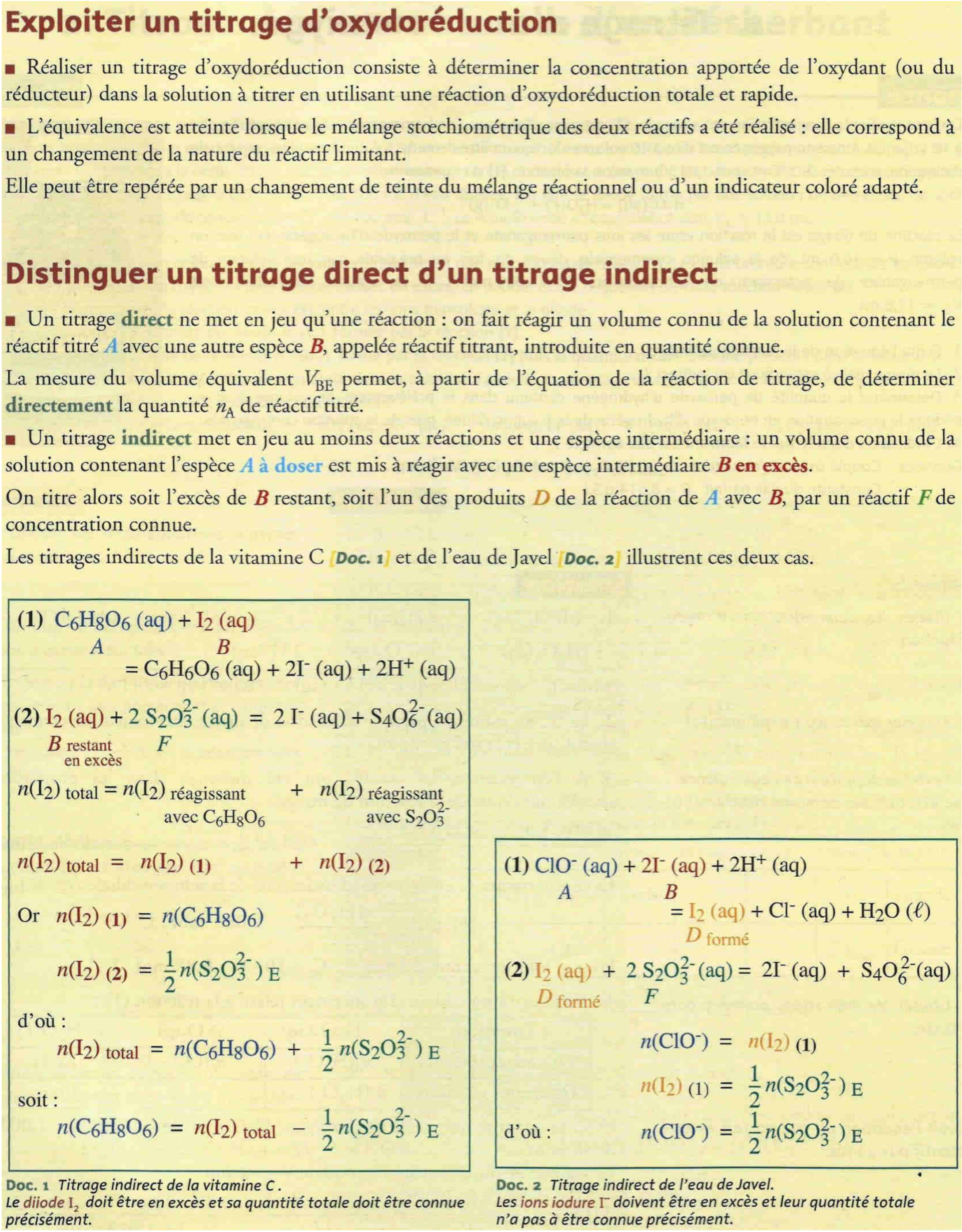
7. 1. Rechercher le rôle du noir de carbone au § **2.2** sur le dosage de l'élément fer dans un vin.

8. 1. Écrire les demi-équations d'oxydoréduction en utilisant, si nécessaire, la méthode proposée page 34 de *Chimie TS* 2006, puis l'équation de la réaction.

2. Repérer, dans l'équation précédente, le gaz susceptible de réagir avec le dioxygène de l'air. Écrire l'équation de la réaction correspondante.

8. Calculer, d'abord, la masse de manganèse présente dans l'échantillon.

TP C6 BILAN : Titrage d'oxydoréduction



Exploiter un titrage d'oxydoréduction

- Réaliser un titrage d'oxydoréduction consiste à déterminer la concentration apportée de l'oxydant (ou du réducteur) dans la solution à titrer en utilisant une réaction d'oxydoréduction totale et rapide.
- L'équivalence est atteinte lorsque le mélange stœchiométrique des deux réactifs a été réalisé : elle correspond à un changement de la nature du réactif limitant.

Elle peut être repérée par un changement de teinte du mélange réactionnel ou d'un indicateur coloré adapté.

Distinguer un titrage direct d'un titrage indirect

- Un titrage **direct** ne met en jeu qu'une réaction : on fait réagir un volume connu de la solution contenant le réactif titré *A* avec une autre espèce *B*, appelée réactif titrant, introduite en quantité connue.

La mesure du volume équivalent V_{BE} permet, à partir de l'équation de la réaction de titrage, de déterminer **directement** la quantité n_A de réactif titré.

- Un titrage **indirect** met en jeu au moins deux réactions et une espèce intermédiaire : un volume connu de la solution contenant l'espèce ***A* à doser** est mis à réagir avec une espèce intermédiaire ***B* en excès**.

On titre alors soit l'excès de *B* restant, soit l'un des produits *D* de la réaction de *A* avec *B*, par un réactif *F* de concentration connue.

Les titrages indirects de la vitamine C **[Doc. 1]** et de l'eau de Javel **[Doc. 2]** illustrent ces deux cas.

(1) $\underset{A}{C_6H_8O_6\text{ (aq)}} + \underset{B}{I_2\text{ (aq)}}$

$= C_6H_6O_6\text{ (aq)} + 2I^-\text{ (aq)} + 2H^+\text{ (aq)}$

(2) $\underset{\text{B restant en excès}}{I_2\text{ (aq)}} + \underset{F}{2\,S_2O_3^{2-}\text{ (aq)}} = 2\,I^-\text{ (aq)} + S_4O_6^{2-}\text{ (aq)}$

$n(I_2)_{\text{total}} = n(I_2)_{\substack{\text{réagissant}\\ \text{avec } C_6H_8O_6}} + n(I_2)_{\substack{\text{réagissant}\\ \text{avec } S_2O_3^{2-}}}$

$n(I_2)_{\text{total}} = n(I_2)_{(1)} + n(I_2)_{(2)}$

Or $n(I_2)_{(1)} = n(C_6H_8O_6)$

$n(I_2)_{(2)} = \frac{1}{2} n(S_2O_3^{2-})_E$

d'où :

$n(I_2)_{\text{total}} = n(C_6H_8O_6) + \frac{1}{2} n(S_2O_3^{2-})_E$

soit :

$n(C_6H_8O_6) = n(I_2)_{\text{total}} - \frac{1}{2} n(S_2O_3^{2-})_E$

Doc. 1 *Titrage indirect de la vitamine C.*
Le diiode I_2 doit être en excès et sa quantité totale doit être connue précisément.

(1) $\underset{A}{ClO^-\text{ (aq)}} + \underset{B}{2I^-\text{ (aq)}} + 2H^+\text{ (aq)}$

$= \underset{\text{D formé}}{I_2\text{ (aq)}} + Cl^-\text{ (aq)} + H_2O\ (\ell)$

(2) $\underset{\text{D formé}}{I_2\text{ (aq)}} + \underset{F}{2\,S_2O_3^{2-}\text{ (aq)}} = 2I^-\text{ (aq)} + S_4O_6^{2-}\text{(aq)}$

$n(ClO^-) = n(I_2)_{(1)}$

$n(I_2)_{(1)} = \frac{1}{2} n(S_2O_3^{2-})_E$

d'où : $n(ClO^-) = \frac{1}{2} n(S_2O_3^{2-})_E$

Doc. 2 *Titrage indirect de l'eau de Javel.*
Les ions iodure I^- doivent être en excès et leur quantité totale n'a pas à être connue précisément.

Exercices de Spécialité Chimie 6 : Titrage d'oxydoréduction

S'autoévaluer

Exploiter un titrage d'oxydoréduction

2. QCM

Choisir la (ou les) bonne(s) réponse(s).

1. Le réactif titrant :
a. est toujours placé dans la burette ;
b. est celui dont la concentration est connue ;
c. est celui dont on cherche à déterminer la concentration.

2. Doser une espèce chimique, c'est :
a. déterminer sa masse molaire ;
b. déterminer sa concentration molaire en solution ;
c. mesurer le volume utilisé de la solution de cette espèce.

3. L'équivalence du titrage :
a. correspond à un changement de la nature du réactif limitant de la réaction de titrage ;
b. est obtenue lorsque les réactifs de la réaction de titrage ont été mélangés dans les proportions stœchiométriques de la réaction de titrage ;
c. correspond toujours à un changement de teinte du système.

3. Équivalence d'un titrage

Pour la réaction de titrage d'équation :

$$I_2(aq) + 2\,S_2O_3^{2-}(aq) = 2\,I^-(aq) + S_4O_6^{2-}(aq)$$

l'équivalence est obtenue si :

a. $n_0(I_2) = n_E(S_2O_3^{2-})$; **b.** $n_E(I_2) = n_0(S_2O_3^{2-})$;
c. $n_0(I_2) = \dfrac{n_E(S_2O_3^{2-})}{2}$; **d.** $\dfrac{n_0(I_2)}{2} = n_E(S_2O_3^{2-})$.

Distinguer un titrage direct d'un titrage indirect

4. VRAI-FAUX

Les affirmations suivantes sont-elles vraies ou fausses ?
Rectifier celles qui sont fausses.

1. Lors d'un titrage direct, la solution de l'espèce titrée est toujours placée dans la burette.
2. Lors d'un titrage indirect, la quantité du réactif titré est déterminée directement à partir de la quantité du réactif titrant et de l'équation de la réaction de titrage.
3. Lors d'un titrage indirect, on doit prendre en compte au moins deux équations de réaction.
4. Lors d'un titrage indirect, la quantité du réactif en excès doit toujours être connue avec précision.

5. Titrages

A. On titre un volume V_0 d'une solution acidifiée de sulfate de fer(II) par une solution de permanganate de potassium de concentration C'. Le volume versé à l'équivalence est V'_E.
La réaction de titrage a pour équation :

$$5\,Fe^{2+}(aq) + MnO_4^-(aq) + 8\,H^+(aq) = 5\,Fe^{3+}(aq) + Mn^{2+}(aq) + 4\,H_2O(\ell)$$

B. Dans un erlenmeyer, on introduit un volume V_0 d'une solution d'hypochlorite de sodium, $Na^+(aq) + ClO^-(aq)$, un volume V de solution d'iodure de potassium, $K^+(aq) + I^-(aq)$ et de l'acide acétique ; du diiode se forme selon l'équation :

$$ClO^-(aq) + 2I^-(aq) + 2H^+(aq) = I_2(aq) + Cl^-(aq) + H_2O(\ell)$$

Le diode formé est ensuite titré par une solution de thiosulfate de sodium de concentration C' selon la réaction d'équation :

$$I_2(aq) + 2\,S_2O_3^{2-}(aq) = 2\,I^-(aq) + S_4O_6^{2-}(aq)$$

Le volume de solution de thiosulfate de sodium versé à l'équivalence est V'_E.

1. Quel est le type de titrage, direct ou indirect, mis en jeu dans chacun des protocoles **A** et **B** ?

2. Pour le titrage **A**, la quantité d'ions fer(II) contenus dans le volume V_0 vaut :

a. $n(Fe^{2+}) = \dfrac{C' \cdot V'_E}{5}$; **b.** $n(Fe^{2+}) = C' \cdot V'_E$;
c. $n(Fe^{2+}) = \dfrac{C' \cdot V'_E}{8}$; **d.** $n(Fe^{2+}) = 5C' \cdot V'_E$.

3. Pour le titrage **B**, la quantité d'ions hypochlorite contenus dans le volume V_0 vaut :

a. $n(ClO^-) = n(I_2) = 2C' \cdot V'_E$; **c.** $n(ClO^-) = n(I_2) = \dfrac{C' \cdot V'_E}{2}$.
b. $n(ClO^-) = n(I_2) = C' \cdot V'_E$;

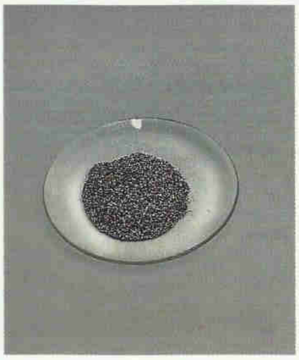
Utiliser les acquis

6. Teneur en fer d'un minerai

A. ***Protocole expérimental***

On veut déterminer le pourcentage massique en « fer » dans un minerai de fer.

1. *Mise en solution*



Une masse $m = 0{,}100$ g de minerai, préalablement broyé et séché à l'étuve (ci-contre), est introduite dans un erlenmeyer avec 25 mL d'une solution d'acide chlorhydrique à 6 mol . L. On chauffe à « ébullition douce » jusqu'à dissolution complète du minerai. L'élément fer se trouve alors essentiellement sous forme d'ions Fe^{3+}. On laisse refroidir.

2. *Réduction des ions Fe^{3+} en ions Fe^{2+}*

Le dosage de l'élément fer se fait sous forme d'ions fer(II) Fe^{2+}. Pour cela, on réalise une réduction par le métal zinc. Soit *S* la solution obtenue.

3. *Titrage des ions Fe^{2+}*

Il est réalisé à l'aide d'une solution de dichromate de potassium à $C = 8{,}33$ mmol . L⁻¹, en milieu acide sulfurique, acide phosphorique, en présence de diphénylaminesulfonate de baryum comme indicateur d'équivalence.

À la solution *S*, on ajoute 20 mL d'acide sulfurique à 1 mol . L⁻¹, 5 mL d'acide phosphorique commercial et 10 gouttes d'indicateur.

On ajoute, alors, à l'aide d'une burette graduée, la solution titrée de dichromate de potassium. La solution prend progressivement une teinte verte (apparition progressive des ions Cr(III) conférant à la solution une teinte verte). L'équivalence est observée lors du passage du vert pâle au violet très foncé pour un volume versé $V_E = 22{,}9$ mL.

B. *Résultats*

Les couples oxydant/réducteur mis en jeu sont :

$Cr_2O_7^{2-}$ (aq)/Cr^{3+} (aq), Fe^{3+} (aq)/Fe^{2+} (aq) et Zn^{2+} (aq)/Zn(s).

1. Écrire l'équation de la réduction des ions Fe(III) par le métal zinc.

2. Écrire l'équation de l'oxydation des ions Fe(II) par les ions dichromate en milieu acide.

3. En solution aqueuse, les ions dichromate sont orangés, les ions chrome(III) sont verts, les ions fer(III) sont orangés et les ions fer(II) sont d'un vert très pâle.

Lorsqu'on ajoute quelques gouttes de diphénylaminesulfonate de baryum dans une solution de sulfate de fer(II), la teinte de la solution reste inchangée.

Lorsqu'on ajoute quelques gouttes de diphénylaminesulfonate de baryum dans une solution de dichromate de potassium, elle devient violet foncé.

Pourquoi utilise-t-on le diphénylaminesulfonate de baryum ?

4. Le titrage réalisé est-il direct ou indirect ?

5. Quelle est la quantité d'élément fer présent dans l'échantillon de minerai ?

6. En déduire la masse de fer dans l'échantillon, puis le pourcentage massique en fer du minerai utilisé.

7. Titrage d'une eau oxygénée

On veut déterminer la concentration en peroxyde d'hydrogène d'une solution commerciale d'eau oxygénée que l'on dilue 200 fois au préalable.

Dans un erlenmeyer, on introduit des volumes $V = 10{,}0$ mL d'eau oxygénée, $V_0 = 15$ mL de solution d'iodure de potassium $K^+(aq) + I^-(aq)$, 40 mL d'eau distillée, 1 mL d'acide sulfurique concentré et 2 mL de solution de molybdate d'ammonium. On titre ensuite le diiode formé par une solution de thiosulfate de sodium, $2\,Na^+(aq) + S_2O_3^{2-}(aq)$, de concentration $C' = 5{,}00 \times 10^{-2}$ mol . L^{-1}. Le volume équivalent vaut $V'_E = 24{,}0$ mL.

1. Le molybdate d'ammonium joue le rôle d'un catalyseur. Rappeler quel est son rôle.

2. Écrire l'équation de la réaction, notée **(1)**, de formation du diiode. Cette réaction est totale.

3. Écrire l'équation de la réaction de titrage, notée **(2)**.

4. Le titrage réalisé est-il direct ou indirect ?

5. Déterminer la quantité de peroxyde d'hydrogène contenu dans le prélèvement de volume V et en déduire la concentration en peroxyde d'hydrogène de l'eau oxygénée utilisée puis de la solution commerciale.

Données : Couple oxydant/réducteur :

$H_2O_2(aq)/H_2O(\ell)$; $S_4O_6^{2-}(aq)/S_2O_3^{2-}(aq)$; $I_2(aq)/I^-(aq)$.

8. Titrage des ions cuivre(II)

(Voir Résoudre un exercice 2)

D'après Bac, Antilles, septembre 2006

Le but de l'exercice est d'illustrer le dosage de solutions parfois utilisées en hydrométallurgie et contenant des ions cuivre(II) : Cu^{2+}(aq).

On dispose d'une solution S_1 contenant des ions Cu^{2+}(aq).

On prélève un volume $V_1 = 20{,}0$ mL de la solution S_1 que l'on place dans un erlenmeyer, on ajoute une solution d'iodure de potassium ($K^+(aq) + I^-(aq)$).

La transformation chimique mise en jeu est modélisée par :

$$2\,Cu^{2+}(aq) + 4\,I^-(aq) = 2\,CuI\,(s) + I_2\,(aq) \qquad \textbf{(1)}$$

On titre ensuite le diiode formé I_2(aq) par une solution de thiosulfate de sodium ($2\,Na^+(aq) + S_2O_3^{2-}(aq)$) : l'erlenmeyer est placé sous une burette contenant la solution de thiosulfate de sodium de concentration $C = 0{,}40$ mol . L^{-1}. L'équivalence est repérée grâce à la décoloration de l'empois d'amidon ajouté.

Le volume de solution de thiosulfate de sodium ajouté est alors $V_E = 12{,}4$ mL.

La transformation chimique mise en jeu est modélisée par :

$$I_2(aq) + 2\,S_2O_3^{2-}(aq) = S_4O_6^{2-}(aq) + 2\,I^-(aq) \qquad \textbf{(2)}$$

1. *Méthode de dosage*

a. Dans la réaction **(1)**, il est nécessaire que l'ion iodure I^-(aq) soit en excès par rapport aux ions cuivre Cu^{2+}(aq). Justifier cette nécessité.

On considérera que cette condition est vérifiée par la suite.

b. La méthode proposée constitue-t-elle un titrage direct ou indirect des ions Cu^{2+}(aq) ? Justifier votre réponse.

2. *Exploitation du titrage*

On pourra éventuellement s'aider d'un tableau d'avancement.

a. Quelle relation lie les quantités $n(I_2)$ de diiode et n_E d'ions thiosulfate $S_2O_3^{2-}$ ayant réagi à l'équivalence ?

b. Quelle relation lie les quantités $n(I_2)$ de diiode I_2 et n_0 d'ions cuivre(II) Cu^{2+} mises en jeu lors de la réaction **(1)** ?

c. En déduire la concentration $[Cu^{2+}]$ de la solution S_1 en ion cuivre(II).

TP C7 BILAN : Titrages acido-basiques

Utiliser les domaines de prédominance des espèces acide et basique

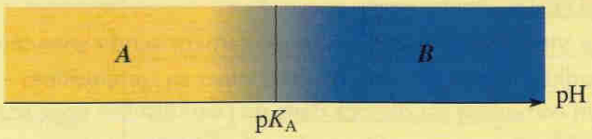
- Pour tout couple acide / base, noté A / B, l'équation de la réaction avec l'eau :

$$A\,(aq) + H_2O\,(\ell) = B\,(aq) + H_3O^+\,(aq)$$

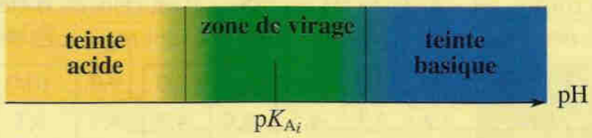
permet de définir la constante d'acidité K_A :

$$K_A = \frac{[B]\cdot[H_3O^+]}{[A]} \quad \text{soit} \quad pH = pK_A + \log\frac{[B]}{[A]}$$

Le diagramme de prédominance des espèces A et B se déduit de cette relation :



- Les indicateurs colorés acido-basiques sont constitués par des couples acide / base dont les espèces conjuguées ont des teintes différentes.



Réaliser et exploiter un titrage acido-basique en présence d'un indicateur coloré ou à l'aide d'un pH-mètre

- Lors du mélange d'une solution d'Acide 1 avec une solution de Base 2, il se produit la réaction acido-basique d'échange de protons, d'équation :

$$\text{Acide 1} + \text{Base 2} = \text{Base 1} + \text{Acide 2}$$

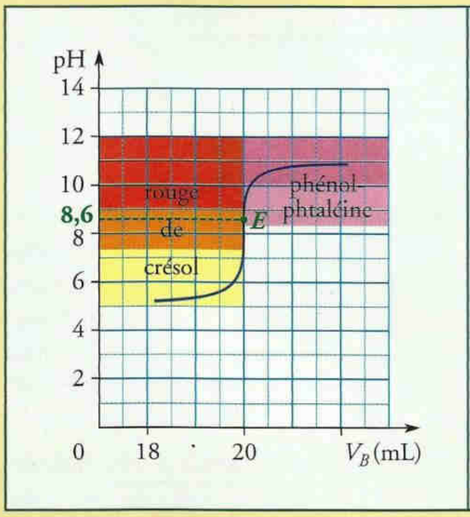
Sa constante d'équilibre s'écrit :

$$K = \frac{[\text{Base 1}]\cdot[\text{Acide 2}]}{[\text{Acide 1}]\cdot[\text{Base 2}]} = \frac{K_{A_1}}{K_{A_2}} = 10^{(pK_{A_2} - pK_{A_1})}$$

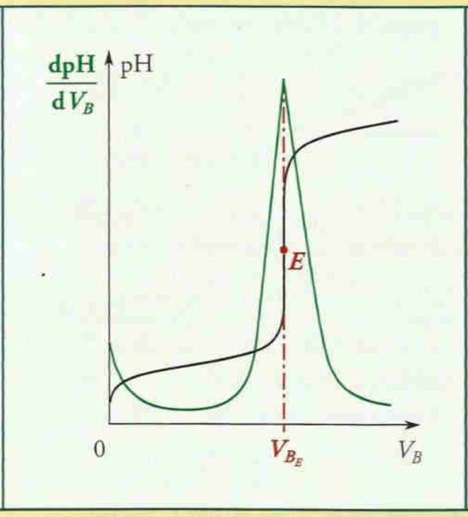
- Réaliser un titrage acido-basique consiste à déterminer la concentration apportée d'acide (ou de base) dans une solution en utilisant une réaction acido-basique totale.

Le titrage peut être réalisé par colorimétrie **[Doc. 1]** ou pH-métrie **[Doc. 2 et 3]**.

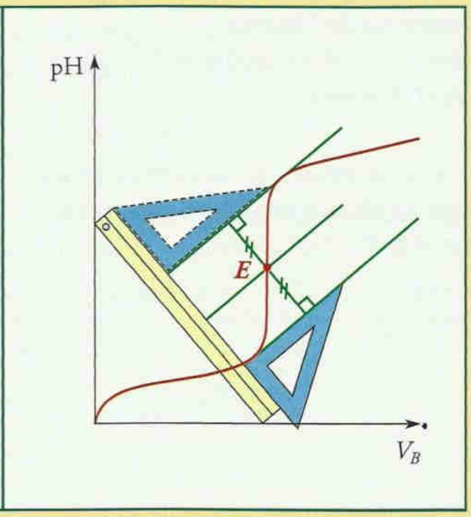
L'équivalence est atteinte lorsqu'on a réalisé le mélange stœchiométrique des réactifs de la réaction de titrage. Elle correspond à un point singulier de la courbe pH = $f(V)$ pour lequel le coefficient directeur de la tangente passe par un extremum. L'équivalence peut être déterminée pratiquement par différentes méthodes **[Doc. 1, 2 et 3]** :



Doc. 1 *Utilisation d'un indicateur coloré dont la zone de virage contient pH_E.*



Doc. 2 *Tracé de la courbe dérivée.*



Doc. 3 *Méthode des tangentes.*

TP C8 BILAN : Titrages par précipitation et complexation

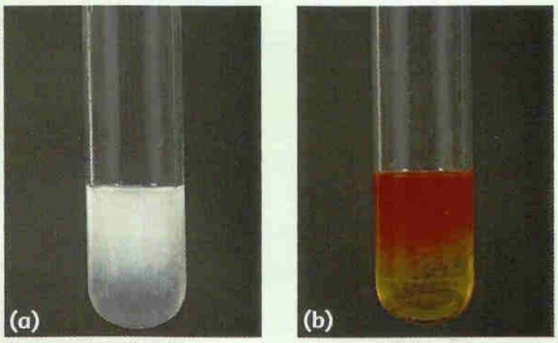
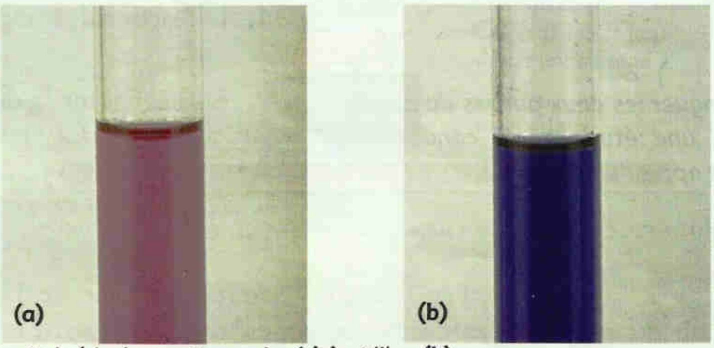
Titrage par précipitation ou complexation

■ Dans un titrage par précipitation, la réaction mise en jeu est une réaction au cours de laquelle il se forme un précipité, solide peu soluble dans l'eau, généralement obtenu par réaction entre un anion et un cation.

■ Dans un titrage par complexation, la réaction mise en jeu est une réaction au cours de laquelle il se forme un complexe, édifice polyatomique constitué généralement d'un **cation central** auquel sont liés des molécules ou des ions appelés **ligands**.

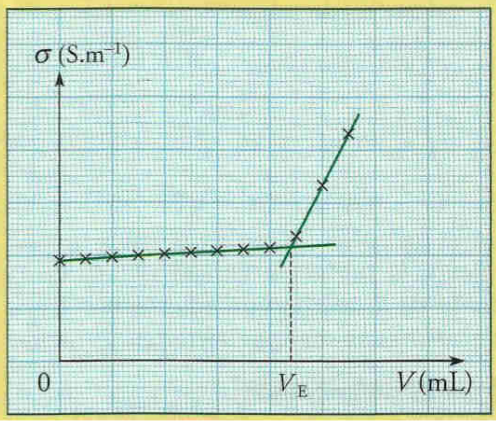
Titrage colorimétrique

L'équivalence est repérée par un changement de teinte de la solution ou à l'aide d'un indicateur de fin de réaction, comme dans les deux exemples suivants.

Titrage par précipitation	Titrage par complexation
Titrage des ions chlorure en solution par les ions argent • Équation de la réaction de titrage : $Ag^+(aq) + Cl^-(aq) = AgCl(s)$ • La précipitation du chromate d'argent Ag_2CrO_4, rouge, permet de repérer l'équivalence **[Doc. 1]**.  **Doc. 1** *Le chlorure d'argent est blanc* **(a)** *alors que le chromate d'argent est rouge brique* **(b)**.	Titrage des ions calcium et magnésium en solution par l'ion **é**thylène**d**iamine**t**étra**a**cétate (E.D.T.A.) noté Y^{4-}. • Équation des réactions de titrage : $Ca^{2+}(aq) + Y^{4-}(aq) = [CaY]^{2-}(aq)$ $Mg^{2+}(aq) + Y^{4-}(aq) = [MgY]^{2-}(aq)$ • Le noir ériochrome T permet de repérer l'équivalence. Avant l'équivalence, le noir ériochrome T complexé par des ions Ca^{2+} et Mg^{2+} colore la solution en rose **[Doc. 2. a]**. À l'équivalence, ces complexes disparaissent par réaction avec Y^{4-}. Le noir ériochrome T, alors libéré, colore la solution en bleu **[Doc. 2. b]**.  **Doc. 2** *Noir ériochrome T complexé* **(a)** *et libre* **(b)**.

Titrage conductimétrique

En négligeant la dilution, l'équivalence est repérée par un changement de pente du graphe de la conductivité σ de la solution en fonction du volume V de réactif titrant versé **[Doc. 3]**.



Doc. 3 *Changement de pente à l'équivalence.*

Exercices de Spécialité Chimie 8 : Titrages par précipitation et complexation

S'autoévaluer

Titrage par précipitation ou complexation

1. Réaction de précipitation

1. Donner la définition d'un précipité. Comment l'obtient-on en général ?

2. Citer des exemples de précipité et écrire les équations de précipitation correspondantes.

2. Réaction de complexation

1. Donner la définition d'un complexe.

2. Dans les complexes suivants, reconnaître l'ion central et le ligand : $[Cu(H_2O)_6]^{2+}$; $[Fe(SCN)]^{2+}$; $[Al(HO)_4]^-$; $[Fe(Cl)_4]^-$; $[Ag(NH_3)_2]^+$; $[CaY]^{2-}$.

3. Écrire les équations de formation de ces complexes.

Titrage colorimétrique ou conductimétrique

3. VRAI-FAUX

Les affirmations suivantes sont-elles vraies ou fausses ? Rectifier celles qui sont fausses.

1. Un complexe est un solide peu soluble dans l'eau.

2. Pour titrer les ions chlorure, on peut utiliser la réaction de précipitation du chlorure d'argent.

3. Le titrage des ions Ca^{2+} à l'aide de la réaction d'équation :

$$Ca^{2+}(aq) + Y^{4-}(aq) = [CaY]^{2-}(aq)$$

est un titrage par précipitation.

4. Lors d'un titrage par conductimétrie, l'équivalence est repérée à l'intersection de segments de droite.

4. Utiliser les résultats d'un titrage colorimétrique

Pour titrer les ions chlorure présents dans une eau minérale, on introduit dans un bécher un volume $V_1 = 20{,}0$ mL d'eau minérale et quelques gouttes de solution de chromate de potassium. On verse à l'aide d'une burette graduée une solution S_2 de nitrate d'argent de concentration $C_2 = 0{,}015\ mol \cdot L^{-1}$.

On note l'apparition d'un précipité rouge de chromate d'argent pour un volume $V_{2E} = 12{,}0$ mL de solution S_2 versée.

1. Quel est le rôle des ions chromate ?

2. Écrire l'équation de la réaction de titrage.

3. Déterminer les concentrations molaire C_1 et massique t_1 des ions chlorure dans l'eau minérale utilisée.

Donnée : $M(Cl) = 35{,}5\ g \cdot mol^{-1}$.

Utiliser les acquis

5. Méthode de MOHR

D'après Bac, Afrique, juin 2005

On utilise la méthode de MOHR afin de déterminer la concentration d'une solution de nitrate d'argent à l'aide d'une solution de chlorure de sodium de concentration connue.

1. On précipite à l'état de chlorure d'argent les ions chlorure d'une solution de chlorure de sodium par addition d'une solution de nitrate d'argent à étalonner.

a. Écrire l'équation de la réaction de dosage.

On doit posséder un indicateur de fin de réaction, les ions chromate CrO_4^{2-} (aq) qui donnent, avec les ions argent $Ag^+(aq)$, un précipité rouge brique de chromate d'argent.

b. Donner l'équation de cette réaction de précipitation.

2. En milieu basique $pH > 7{,}5$, il y a précipitation des ions argent en hydroxyde d'argent $AgOH(s)$.

En milieu acide, $pH < 6{,}5$, le chromate d'argent est soluble.

Préciser le domaine d'utilisation de la méthode de MOHR. Justifier votre réponse.

3. Indiquer à quel type de titrage, direct ou indirect, correspond la méthode de MOHR.

4. Dans un erlenmeyer de 100 mL à col large, placer une prise d'essai de $V_1 = 20{,}0$ mL de la solution connue de chlorure de sodium de concentration $C_1 = 4{,}0 \times 10^{-2}\ mol \cdot L^{-1}$. Ajouter cinq gouttes de solution de chromate de potassium. Faire couler la solution de nitrate d'argent contenue dans la burette jusqu'à l'obtention d'un précipité rouge orangé.

a. Faire un schéma légendé du dispositif expérimental.

b. L'équivalence est obtenue pour un volume $V_E = 18{,}2$ mL de solution de nitrate d'argent versé. En déduire la concentration C de la solution de nitrate d'argent.

6. Ion chlorure dans l'eau de mer

D'après Bac, Amérique du Nord, juin 2004

L'*Artémia* est un petit crustacé qui peut vivre dans des milieux très salés dont la teneur en ions chlorure est supérieure à $30\ g \cdot L^{-1}$. Afin d'implanter, dans des marais salants du sud de la France, un élevage d'*Artémia*, on se propose de déterminer la concentration en ions chlorure d'un prélèvement d'eau d'un marais de la zone choisie en utilisant la réaction de précipitation des ions chlorure par les ions argent. L'équivalence est déterminée en utilisant un indicateur coloré.

Cet indicateur est préparé en dissolvant quelques grains de dichlorofluorescéine dans un mélange eau-éthanol. La solution obtenue a une couleur jaune. La présence d'ions sodium, chlorure ou nitrate ne modifie pas la couleur de la dichlorofluorescéine. En revanche, en présence d'ions argent, la solution de dichlorofluorescéine prend une couleur rose-rouge.

1. On prépare deux tubes à essai, numérotés 1 et 2. Dans chaque tube, on mélange 2,0 mL de solution de chlorure de sodium, $Na^+(aq) + Cl^-(aq)$ de concentration $0{,}10\ mol \cdot L^{-1}$ et quelques gouttes de solution de l'indicateur coloré préparé avec la dichlorofluorescéine.

- Dans le tube n° 1, on ajoute 0,5 mL de solution de nitrate d'argent $Ag^+(aq) + NO_3^-$ (aq) de concentration $0{,}10\ mol \cdot L^{-1}$.
- Dans le tube n° 2, on ajoute 2,2 mL de solution de nitrate d'argent de concentration $0{,}10\ mol \cdot L^{-1}$.

a. Quel est le réactif en excès dans chacun des tubes ? Justifier.

b. Quel est l'aspect et la coloration du contenu de chaque tube ?

2. On veut doser un volume V_1 d'une solution S_1 d'ions chlorure par une solution S_2 de nitrate d'argent de concentration C_2.

a. Faire un schéma annoté du dispositif de titrage.

b. Définir l'équivalence et expliquer brièvement comment la déterminer.

3. En septembre 2003, après un été caniculaire, on a prélevé un échantillon d'eau dans un marais salant, de la zone prévue pour implanter l'élevage *d'Artémia*.

On dilue dix fois cette eau pour obtenir la solution S_1 à doser.

a. On souhaite obtenir 50 mL de solution S_1.

Quel volume d'eau doit-on prélever ?

b. Désigner et nommer la verrerie à utiliser pour effectuer cette dilution. Expliquer brièvement le mode opératoire.

4. On réalise le titrage d'un volume $V_1 = 10{,}0$ mL de solution S_1 par une solution S_2 de nitrate d'argent de concentration $C_2 = 1{,}00 \times 10^{-1}\ mol \cdot L^{-1}$. Le volume de nitrate d'argent versé à l'équivalence est $V_E = 15{,}2$ mL.

a. Déterminer la concentration molaire des ions chlorure dans la solution S_1.

b. En déduire la concentration molaire des ions chlorure dans l'eau du marais.

c. Cette eau est-elle favorable au développement des *Artémia* ?

7. Méthode de CHARPENTIER-VOLHARD

1. On titre les ions chlorure présents dans une poudre de lait par la méthode de CHARPENTIER-VOLHARD qui comporte les étapes suivantes :

- À une masse *m* de poudre de lait que l'on dissout dans l'eau distillée, on ajoute une solution de nitrate d'argent en excès. Il se forme un précipité blanc de chlorure d'argent.
- Les ions argent qui n'ont pas précipité sont titrés par une solution de thiocyanate d'ammonium $NH_4^+(aq) + SCN^-(aq)$ en milieu acide. Il y a formation d'un précipité blanc de thiocyanate d'argent.
- La fin de cette précipitation est mise en évidence en utilisant de l'alun de fer dont les ions fer(III) forment un complexe rouge $[Fe(SCN)]^{2+}$ avec les ions thiocyanate.

Écrire les équations des deux réactions où interviennent les ions argent en précisant celle qui est support du titrage des ions excédentaires.

2. Une masse $m = 2{,}50$ g de poudre de lait dissoute dans 25 mL d'eau distillée a été traitée afin d'éliminer les sucres réducteurs contenus dans le lait.

On a utilisé un volume $V = 20{,}0$ mL d'une solution de nitrate d'argent de concentration molaire $C = 5{,}00 \times 10^{-2}$ mol . L^{-1}. Le titrage a été effectué avec une solution de thiocyanate d'ammonium en milieu acide de concentration $C' = 4{,}00 \times 10^{-2}$ mol . L^{-1}.
L'équivalence a été obtenue pour un volume $V_E = 15{,}9$ mL de solution de thiocyanate d'ammonium.

a. Faire le schéma annoté du dispositif de titrage.

b. Est-il nécessaire de mesurer les 25 mL d'eau distillée avec grande précision ? Pourquoi ?

c. Quelle verrerie faut-il utiliser pour prélever le volume V de solution de nitrate d'argent ?

3. a. Exprimer la quantité n_0 d'ions argent introduite initialement.

b. En utilisant le résultat du titrage, exprimer la quantité n' d'ions argent ayant réagi avec les ions thiocyanate.

c. Exprimer et calculer la quantité n d'ions argent ayant réagi avec les ions chlorure.

d. En déduire la masse m_1 d'ions chlorure dans 2,50 g de lait en poudre.

e. En déduire la masse d'ions chlorure dans 100 g de poudre de lait. Comparer la valeur obtenue avec la valeur indiquée sur l'étiquette soit 505,5 mg.

8. Médicament anti-diarrhéique

(Voir Résoudre un exercice 1)

D'après Bac, Polynésie, juin 2005

L'Adiaril® est une préparation de régime pour réhydrater les enfants en cas de diarrhée. Ce produit contient du glucose, du saccharose, des ions sodium, potassium, chlorure, citrate, gluconate. L'étiquette indique une masse $m(Cl^-) = 0{,}210$ g dans un sachet. On dilue le contenu d'un sachet dans l'eau pour obtenir 200 mL de solution.

A. Dans un tube à essai *A* contenant un volume $V_1 = 2{,}0$ mL de solution aqueuse de chlorure de sodium, $Na^+(aq) + Cl^-(aq)$ de concentration $C_1 = 5{,}00 \times 10^{-2}$ mol . L^{-1}, on ajoute $V_1 = 2{,}0$ mL de solution de nitrate d'argent $Ag^+(aq) + NO_3^-(aq)$ de concentration $C = 4{,}25 \times 10^{-2}$ mol . L^{-1} et on observe la formation d'un précipité blanc.

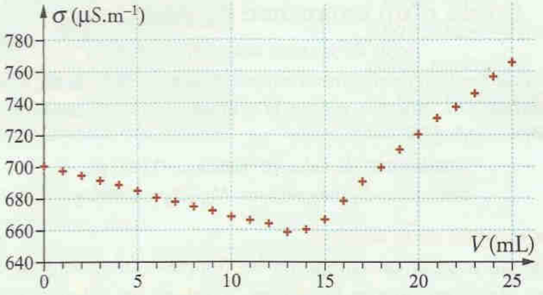
1. Écrire l'équation de la réaction ayant lieu dans le tube *A*.

2. Exprimer littéralement le quotient de réaction Q_r pour la réaction ainsi écrite.

3. Calculer le quotient de réaction $Q_{r,i}$ dans l'état initial fictif où les réactifs seraient en contact sans avoir réagi.

4. Sachant que la valeur de la constante d'équilibre à 25 °C est $K = 6{,}4 \times 10^9$, commenter le sens d'évolution de la transformation observée.

B. On se propose de vérifier la masse d'ions chlorure dans un sachet. Pour cela on réalise un titrage par conductimétrie.
On négligera les variations de volume de la solution lors du dosage.
On dissout le contenu d'un sachet d'Adiaril® dans $V = 200$ mL d'eau.
On prélève $V_2 = 20{,}0$ mL de cette solution *S* que l'on place dans un bécher et on ajoute 200 mL d'eau distillée.
On plonge dans le milieu une cellule de conductimétrie et on mesure la conductivité s du mélange après chaque ajout de solution de nitrate d'argent de concentration $C = 4{,}25 \times 10^{-2}$ mol . L^{-1}.
On obtient le graphe donné ci-dessous.



1. *À propos du protocole*

a. Quelle verrerie utiliseriez-vous pour préparer la solution de 200 mL d'Adiaril® ?

b. Quelle verrerie utiliseriez-vous pour prélever $V_2 = 20{,}0$ mL de solution ?

Ion	Formule	λ
Sodium	Na^+	5,01
Potassium	K^+	7,35
Chlorure	Cl^-	7,63
Citrate	Ci^{3-}	21,0
Gluconate	$Gluc^-$	1,50
Argent	Ag^+	6,19
Nitrate	NO_3^-	7,14

Conductivités molaires ioniques λ des ions présents dans la solution en mS . m^2 . mol^{-1}.

2. *Avant l'équivalence*

a. Exprimer littéralement la conductivité σ_1, du mélange. SOS

b. Cette conductivité peut aussi s'écrire sous la forme $\sigma_1 = B + D_1$ avec *B* terme pratiquement constant et D_1 terme variable au cours du titrage. Quels sont les ions dont la conductivité participe à l'expression des termes *B* et D_1 ?

c. En déduire que la conductivité du mélange diminue faiblement avant l'équivalence.

3. *Après l'équivalence*

a. Exprimer littéralement la conductivité σ_2 du mélange.

b. Cette conductivité peut aussi s'écrire sous la forme $\sigma_2 = B + D_2$ avec *B* terme pratiquement constant et D_2 terme variable au cours du titrage. Quels sont les ions dont la conductivité participe à l'expression des termes *B* et D_2 ?

c. En déduire que la conductivité du mélange augmente nettement après l'équivalence.

4. *Exploitation*

a. Déterminer, sur le graphe donné, le volume de la solution de nitrate d'argent versé à l'équivalence.

b. En déduire la concentration des ions chlorure présents dans la solution *S*.

c. En déduire la masse m_{exp} d'ions chlorure dans le sachet.

d. Comparer votre résultat à celui lu sur l'étiquette m_{lue} en calculant l'erreur relative.